ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

153. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung Seite 3

Äthylen- und Acetylenbildung aus Methan in elektrischen Entladungen.

Von

Kurt Peters und O. H. Wagner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 31.)

Durch Behandlung von Methan in der elektrischen Entladung unter vermindertem Druck wurde unter Variation des Druckes, der Belastung, der Strömungsgeschwindigkeit, der Gaszusammensetzung und der Röhrenform vorwiegend Acetylen neben relativ wenig Äthylen erhalten. Der Reaktionsmechanismus wurde an Hand von Spektralaufnahmen untersucht.

In einer Reihe früherer Untersuchungen[1]) wurde die Umsetzung von Methan bzw. Koksofengas in Acetylen in der elektrischen Entladung bei vermindertem Druck untersucht. Es wurde in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen festgestellt, dass in dem Druckbereich zwischen 10 und 80 mm *Hg* neben Acetylen und minimalen Mengen von anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, vorwiegend Äthylen gebildet wird. Wie früher ausführlich diskutiert wurde, ist zum vollständigen Abbau des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff insgesamt weit weniger Energie erforderlich, als zur intermediären Bildung der freien Radikale. Die Grösse der für den Elementarprozess zur Verfügung stehenden Energiemenge und die Dauer ihrer Einwirkung auf das Methan sind massgebend für die Häufigkeit, mit der die einzelnen Radikale bzw. die aus ihnen entstehenden Endprodukte gebildet werden.

In der vorliegenden Untersuchung wird geprüft, unter welchen Bedingungen und wieweit sich die Ausbeute an Äthylen neben Acetylen steigern lässt: Unter Verwendung von hochprozentigem Methan und Methan-Wasserstoffgemischen werden die für die Entstehung dieser Reaktionsprodukte massgebenden Komponenten elektrische Leistung, Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Mischungsverhältnis $CH_4:H_2$, Elektrodenabstand und Röhrenform systematisch variiert.

---

[1]) Franz Fischer und K. Peters, Z. physikal. Ch. (A) 141, 180. 1929. Brennstoffchemie 10, 108. 1929. K. Peters und A. Pranschke, Brennstoffchemie 11, 239. 1930.

Arbeitsmethode.

Die verwendete Apparatur gleicht in allen wesentlichen Teilen der in dieser Zeitschrift beschriebenen Anordnung[1]). Der Elektrodenabstand betrug bei allen Versuchen, die nicht der Ermittlung seines Einflusses dienten, 30 cm. Die Elektroden bestanden aus V_2A-Stahl. Der Entladungsraum war an der Zu- und Ableitung mit Feinregulierventilen versehen, die es ermöglichten, den Druck in der Entladungsröhre und die durch die Röhre gesaugten Gasmengen in weiten Grenzen zu variieren. Die Zusammensetzung des aus Bomben entnommenen Methans war mit ganz geringen Schwankungen die folgende:

C_2H_2	s.K.W.	O_2+CO	H_2	CH_4	N_2
0·0	0·3	0·9	3·5	91,9	3·4%.

Die Messung des Druckes in der Entladungsbahn geschah durch ein an die Röhre angeschmolzenes Hg-Manometer. Die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit wurde vor der Röhre mit einer Gasuhr vorgenommen, bei Untersuchung von Gemischen diente zur Kontrolle der Zusammensetzung ausserdem in jedem Zuführungszweig ein mit der gleichen Gasuhr geeichtes Strömungsmanometer mit Glycerin-Wasserfüllung. Das genaue Mischungsverhältnis wurde bei jedem Versuch durch Analyse des Ausgangsgases bestimmt. Die Gasprobe für die Endgasanalyse wurde nach genügendem Ausspülen hinter der Ölpumpe entnommen. Eine Prüfung auf Äthan und höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe verlief bei Verwendung von hochprozentigem Methan in dem erwähnten Druckgebiet bei sämtlichen Versuchen negativ. Die Bestimmung gleichzeitig neben Äthylen gebildeter ungesättigter höherer Kohlenwasserstoffe ergab bei Belastungen unter 0·7 kW Werte zwischen 0·1 und 0·3%, bei höheren Belastungen zwischen 0·0 und 0·1% des Endgases.

Die der Entladungsröhre zugeführte elektrische Energie wurde nach der früher[2]) beschriebenen Methode im Primärstromkreis des Transformators gemessen, wobei die durch die Röhrenkapazität verursachte Phasenverschiebung, die in Analogie zu Messungen des einen von uns[3]) etwa in der Grössenordnung $\cos\varphi = 0·7$ bis 0·8 sein dürfte,

[1]) Franz Fischer und K. Peters, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 185. 1930, Fig. 1. Die bei dieser Anordnung verwendete Röhre wird im weiteren mit Röhre *A* bezeichnet. Siehe auch Brennstoffchemie **10**, 108. 1929. [2]) K. Peters und A. Pranschke, loc. cit. [3]) A. König und O. H. Wagner, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 213. 1929.

nicht berücksichtigt wurde. Dieser Leistungsfaktor ist zwar bei der Berechnung des theoretischen Wirkungsgrades der Reaktion von Einfluss, nicht aber bei der Ermittlung der praktisch erreichbaren Energieausnutzung.

Im folgenden wird zunächst in Tabellen eine Reihe charakteristischer Versuchsserien zahlenmässig aufgeführt; bei Besprechung der Ausbeute und des Reaktionsverlaufs werden die Ergebnisse zugleich mit einem wesentlich erweiterten Versuchsmaterial, auf dessen zahlenmässige Wiedergabe hier verzichtet wird, graphisch wiedergegeben. Bei den Diagrammen ist als Abszisse meist die Belastung der Entladungsröhre in Kilowatt aufgetragen, während auf der Ordinate verschiedene Bezugsgrössen, wie Prozentgehalt der Gase an Acetylen, Äthylen und Methan oder der elektrische Aufwand in Kilowattstunden pro Kubikmeter des Reaktionsprodukts ihren Ausdruck finden.

Versuchsergebnisse.

Der Einfluss der Belastung bzw. der Stromdichte auf die Bildung von Acetylen und Äthylen wurde in einer Reihe von Versuchen unter Konstanthaltung von Strömungsgeschwindigkeit, Druck und aller anderer Variablen geprüft, indem die Leistung vom Moment der Zündung an stufenweise bis zu einer Belastung von 1·4 kW gesteigert wurde. Bei den verschiedenen Belastungen wurde hierbei je eine Endgasprobe entnommen. Um den Einfluss des Druckes und der anderen Variablen kennenzulernen, wurden eine Reihe solcher Versuchsserien mit steigender Belastung durchmessen, wobei eine andere Variable von Serie zu Serie systematisch geändert wurde.

Tabelle 1 gibt einige solcher Versuchsserien bei verschiedenen Drucken in der Röhre, jedoch bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit wieder. In Fig. 5a und 5b ist der elektrische Aufwand pro Kubikmeter Acetylen und Äthylen graphisch dargestellt.

Tabelle 2 zeigt in zwei Versuchsserien bei konstantem Druck die Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit, die zwischen 100 und 1000 Liter Methan pro Stunde variiert wurde (siehe auch Fig. 5a und 5b).

Bei zwei weiteren Gruppen von Versuchsserien wurden Gemische von Methan mit wechselnden Mengen Wasserstoff verwendet und bei einem konstanten Druck von 25 mm *Hg* gearbeitet. In der ersten Gruppe wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Methans konstant gewählt und unter Zusatz verschieden grosser Mengen von Wasserstoff je eine Versuchsserie bei steigender Belastung durchgeführt; sie

unterscheiden sich also in dem Mischungsverhältnis $CH_4 : H_2$ und in der Gesamtströmungsgeschwindigkeit. Tabelle 3 gibt drei dieser Versuchsserien wieder.

Tabelle 1. Konstante: Strömungsgeschwindigkeit 100 Liter/Std. Elektrodenabstand: Röhre $A = 30$ cm.

Versuch Nr.	Druck mm Hg	Aufenthaltszeit Sek.	Belastung kW	Umsetzung von CH_4 in		Elektr. Aufwand in kWh/m³		Gehalt des Endgases in %	
				C_2H_2 in % CH_4	C_2H_4 in % CH_4	C_2H_2	C_2H_4	an C_2H_2	an C_2H_4
14	10	0·13	0·14	0·6	0·2	470	1400	0·3	0·1
15	10	0·13	0·24	0·4	1·7	1200	300	0·2	0·8
16	10	0·13	0·35	1·5	2·9	490	270	0·7	1·2
17	10	0·13	0·41	2·9	6·0	340	150	1·3	2·0
18	10	0·13	0·58	13·7	6·4	91	200	5·6	2·6
19	10	0·13	0·86	33·5	3·4	55	550	11·8	1·2
94	30	0·40	0·19	1·2	2·8	370	160	0·5	1·2
95	30	0·40	0·25	2·8	3·8	200	150	1·2	1·6
96	30	0·40	0·35	10·7	7·4	75	110	4·2	2·9
97	30	0·40	0·50	29·5	3·8	39	300	10·2	2·1
98	30	0·40	0·66	53·6	2·4	28	640	15·9	0·7
99	30	0·40	0·90	68·6	0·4	30	5600	18·8	0·1
100	30	0·40	1·19	71·9	0·0	38	—	19·4	0·0
101	30	0·40	1·14	68·1	0·0	49	—	18·8	0·0
113	43	0·57	0·19	1·7	2·6	250	160	0·7	1·1
114	43	0·57	0·28	6·4	5·2	97	120	2·6	2·1
115	43	0·57	0·45	31·7	5·3	32	190	10·7	1·8
116	43	0·57	0·74	61·4	1·8	27	950	17·4	0·5

Tabelle 2.
Konstante: Druck = 43 mm Hg. Elektrodenabstand: Röhre $A = 30$ cm.

Versuch Nr.	Strömungsgeschwindigkeit Liter/Std.	Aufenthaltszeit Sek.	Belastung kW	Umsetzung von CH_4 in		Elektrischer Aufwand in kWh/m³		Gehalt des Endgases in %	
				C_2H_2 in % CH_4	C_2H_4 in % CH_4	C_2H_2	C_2H_4	an C_2H_2	an C_2H_4
140	500	0·11	0·29	0·2	0·4	1700	660	0·1	0·2
141	500		0·30	1·1	0·9	120	150	0·5	0·4
142	500		0·35	3·7	2·1	42	74	1·6	0·9
143	500		0·59	12·2	3·2	21·2	82	5·0	1·3
144	500		0·90	22·1	3·2	17·8	120	8·3	1·2
145	500		1·39	43·1	0·6	14·1	1000	14·1	0·2
146	1040	0·055	0·28	0	0·	—	—	0·0	0·0
147	1040		0·40	0	0·2	—	380	0·0	0·1
148	1040		0·53	0·4	0·6	250	170	0·2	0·3
149	1040		0·60	2·2	1·3	56	93	1·0	0·6
150	1040		0·79	5·7	1·6	28·7	100	2·5	0·7
151	1040		1·41	17·6	1·5	16·4	190	7·1	0·4

Tabelle 3. Konstante: Druck = 25 mm *Hg*.
Strömungsgeschwindigkeit des CH_4 = 43 Liter/Std.

Versuch Nr.	Gesamtströmungsgeschwindigkeit Liter/Std.	Aufenthaltszeit des CH_4-Moleküls in Sek.	Mischungsverhältnis $CH_4:H_2$	Belastung kW	Umsetzung von CH_4 in C_2H_2 in % CH_4	Umsetzung von CH_4 in C_2H_4 in % CH_4	Elektrischer Aufwand in kWh/m³ C_2H_2	Elektrischer Aufwand in kWh/m³ C_2H_4	Gehalt des Endgases an C_2H_2 in %	Gehalt des Endgases an C_2H_4 in %
102	47·7	0·79	30·9	0·18	1·4	3·1	630	290	0·6	1·5
69	47·7	0·79	30·9	0·19	4·0	4·2	240	230	1·6	1·7
103	47·7	0·79	30·9	0·24	3·9	6·6	300	180	1·6	2·7
65	47·7	0·79	30·9	0·26	3·7	6·3	350	210	1·5	2·5
66	47·7	0·79	30·9	0·33	16·8	6·9	99	240	6·1	2·5
67	47·7	0·79	30·9	0·42	24·1	5·5	87	380	8·3	1·9
104	47·7	0·79	30·9	0·44	35·8	5·5	63	410	11·7	1·8
71	47·7	0·79	30·9	0·53	61·3	0·3	44	750	17·1	0·1
105	47·7	0·79	30·9	0·82	65·5	0·1	59	5300	17·8	0·2
106	47·7	0·79	30·9	1·24	64·6	—	90	—	18·0	0·0
84	73·2	0·79	1·70	0·30	11·0	8·0	130	180	2·9	2·1
85	73·2	0·79	1·70	0·36	11·5	11·1	150	150	3·0	2·9
86	73·2	0·79	1·70	0·40	20·9	10·4	92	180	5·2	2·6
87	73·2	0·79	1·70	0·53	42·9	9·3	59	270	9·7	2·1
88	73·2	0·79	1·70	0·76	78·2	4·0	47	910	15·5	0·8
117	234	0·79	0·27	0·27	0	1·0	—	1100	0·0	0·1
118	234	0·79	0·27	0·40	0	2·1	—	840	0·0	0·2
119	234	0·79	0·27	0·62	2·1	5·3	1300	520	0·2	0·5
120	234	0·79	0·27	0·70	5·3	6·4	590	490	0·5	0·6
121	234	0·79	0·27	0·95	9·7	6·7	440	640	0·9	0·6
122	234	0·79	0·27	1·11	20·8	6·6	240	770	1·9	0·6

Bei der zweiten Gruppe wurde im Gegensatz zur ersten die Gesamtströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches konstant gehalten, während bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von $CH_4:H_2$ je eine Versuchsserie nach steigender Belastung aufgenommen wurde. In den Fig. 1a und 1b sind weitere Versuchsserien zur Gruppe 1, in den Fig. 2a und 2b die Ergebnisse der zweiten Gruppe enthalten.

Die Änderung des Elektrodenabstands führt bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit zu einer Veränderung der Aufenthaltszeit der Gasteilchen im Reaktionsraum; zugleich findet eine Änderung der Energiedichte im Entladungsfeld statt. In den Fig. 3a und 3b sind Versuchsserien bei Elektrodenabständen von 13, 20, 30 und 42 cm unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Gasströmung wiedergegeben. Ausserdem ist in dieser Figur eine Serie aufgenommen, die mit einer Quarzröhre *B* aufgeführt wurde, wie sie

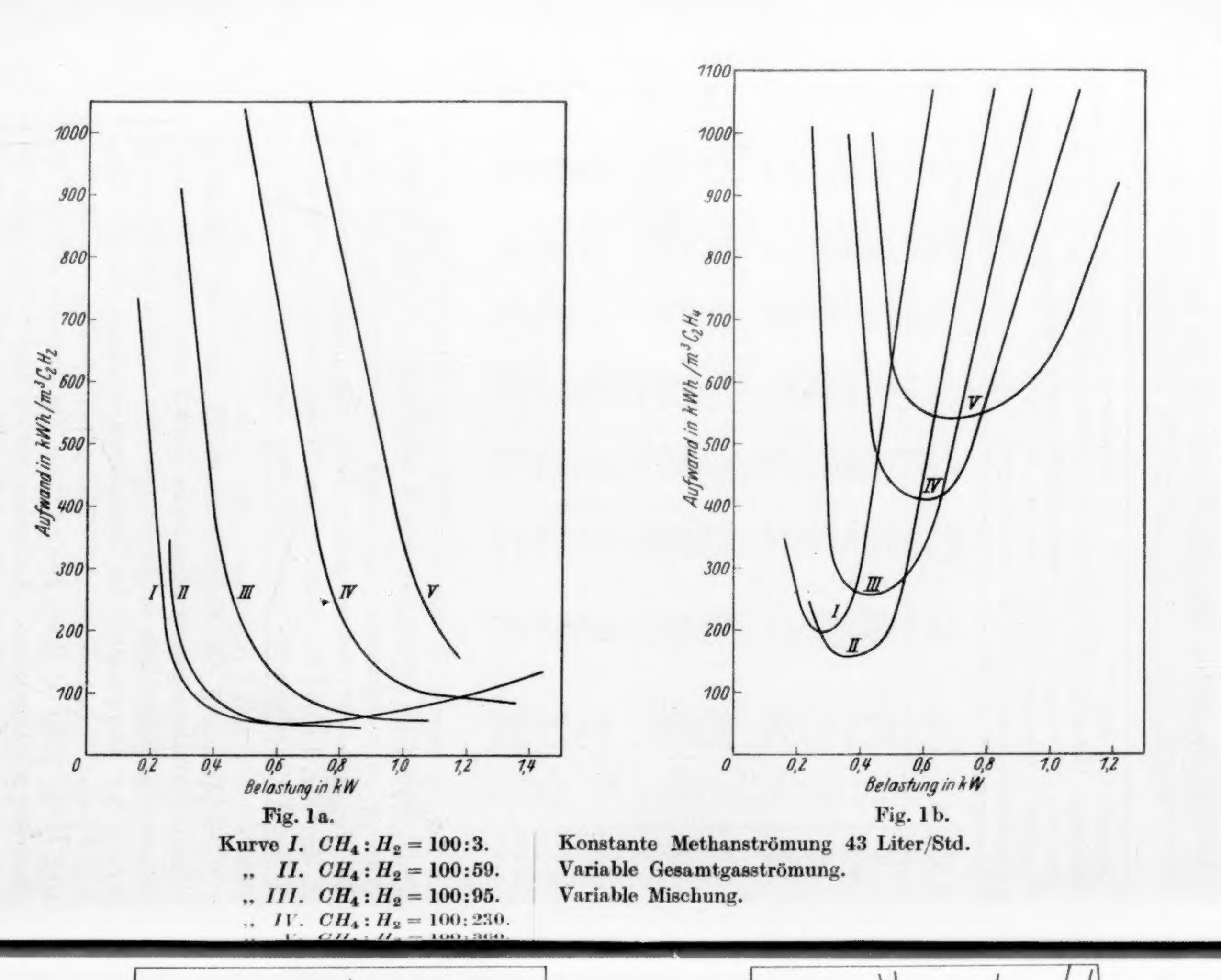


Fig. 1a.

Kurve *I*. $CH_4 : H_2 = 100:3$.
„ *II*. $CH_4 : H_2 = 100:59$.
„ *III*. $CH_4 : H_2 = 100:95$.
„ *IV*. $CH_4 : H_2 = 100:230$.
„ *V*. $CH_4 : H_2 = 100:360$.

Fig. 1b.

Konstante Methanströmung 43 Liter/Std.
Variable Gesamtgasströmung.
Variable Mischung.

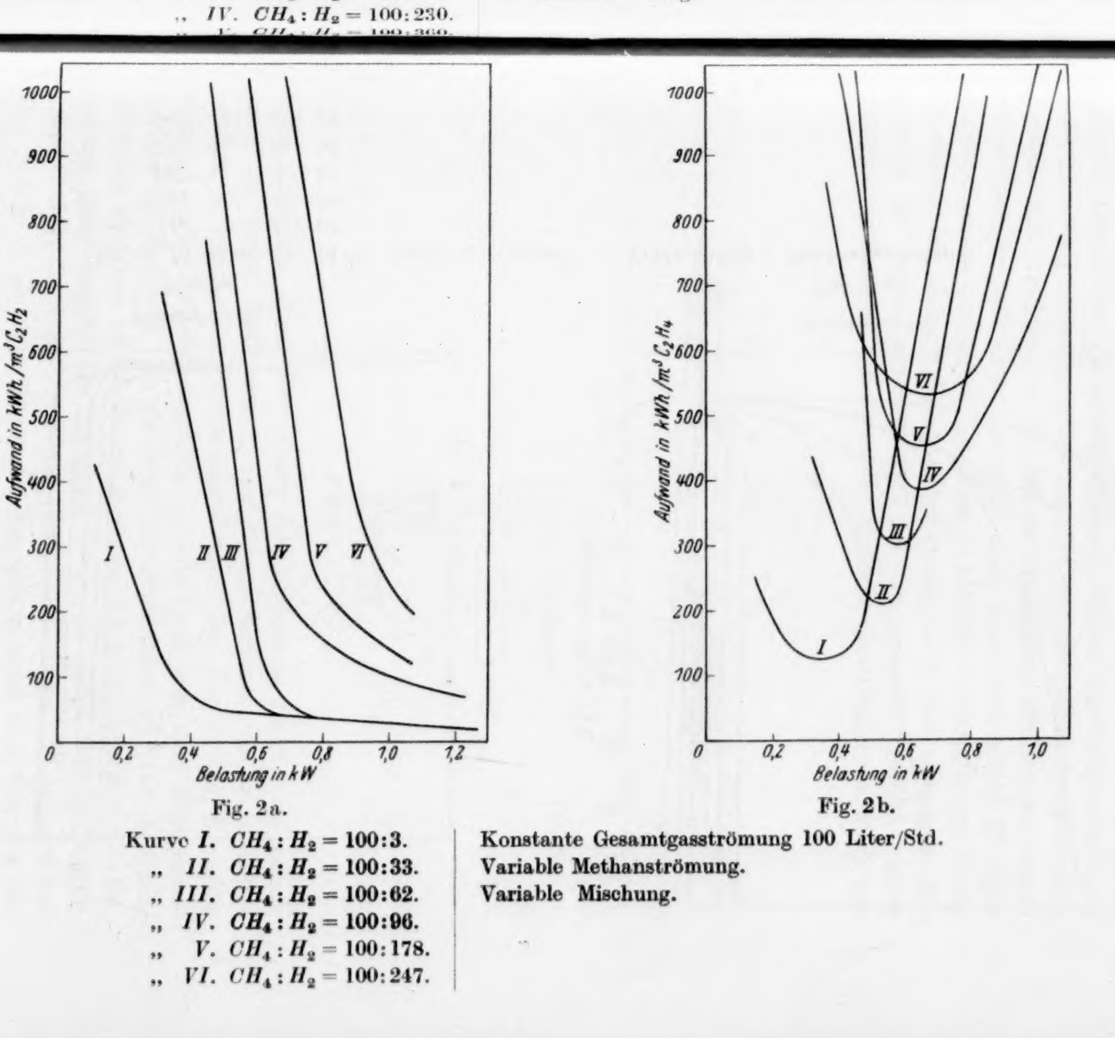


Fig. 2a.

Fig. 2b.

Kurve *I*. $CH_4 : H_2 = 100:3$.
„ *II*. $CH_4 : H_2 = 100:33$.
„ *III*. $CH_4 : H_2 = 100:62$.
„ *IV*. $CH_4 : H_2 = 100:96$.
„ *V*. $CH_4 : H_2 = 100:178$.
„ *VI*. $CH_4 : H_2 = 100:247$.

Konstante Gesamtgasströmung 100 Liter/Std.
Variable Methanströmung.
Variable Mischung.

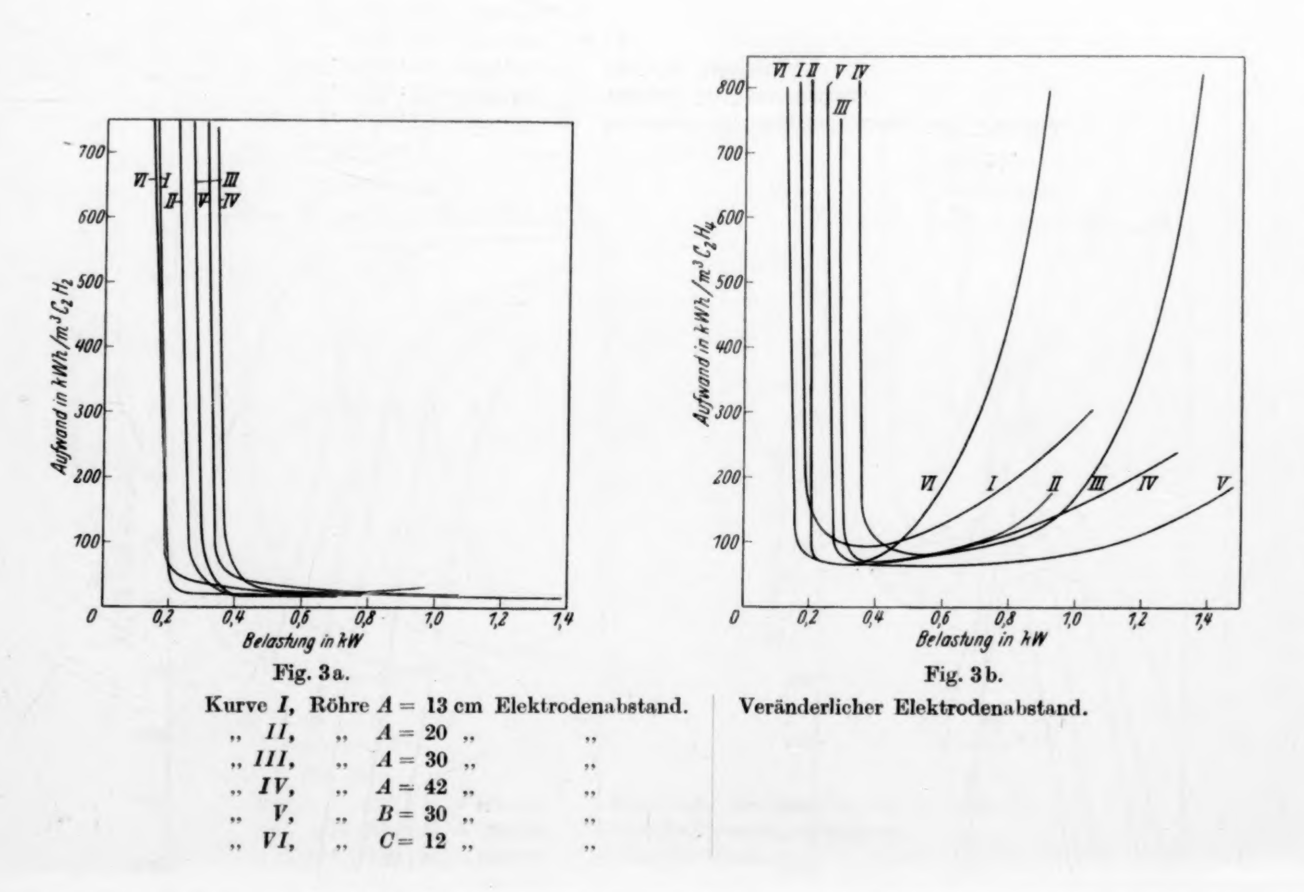


Fig. 3a.

Kurve *I*, Röhre $A = 13$ cm Elektrodenabstand.
„ *II*, „ $A = 20$ „ „
„ *III*, „ $A = 30$ „ „
„ *IV*, „ $A = 42$ „ „
„ *V*, „ $B = 30$ „ „
„ *VI*, „ $C = 12$ „ „

Fig. 3b.

Veränderlicher Elektrodenabstand.

in einer früheren Mitteilung[1]) mit einem Elektrodenabstand von 30 cm beschrieben ist, und eine andere Serie mit einer kugelförmigen Röhre *C* (Fig. 4) mit 12 cm Elektrodenabstand, wobei das tangential zum Röhrenumfang eintretende Gas um die Verbindungslinie der Elektrode kreiste. Ein Vergleich der Kurven mit steigendem Elektrodenabstand zeigt, dass sie sich beim Acetylen nach rasch sinkendem Energieaufwand einem Grenzwert bei etwa 13 kWh/m³ nähern, wobei dieser Grenzwert bei kleinem Elektrodenabstand durch eine niedrigere Belastung des Bogens erreicht wird, als bei grossem Abstand. Beim Äthylen verlaufen die Kurven bei niederen Belastungen ähnlich wie

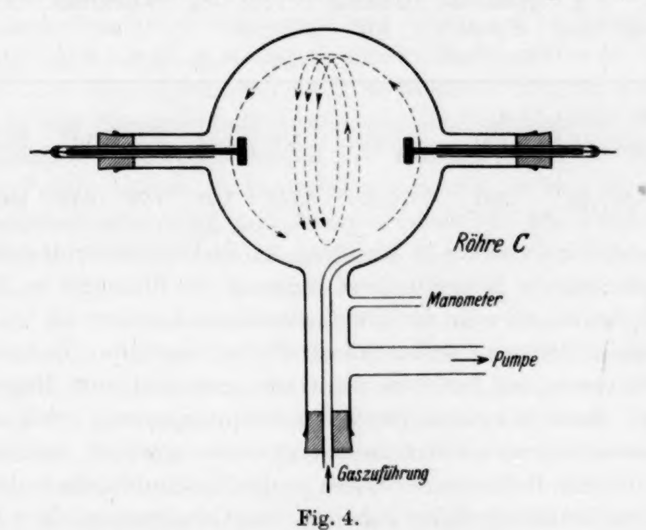


Fig. 4.

beim Acetylen. Nach Erreichung des Minimums steigen sie jedoch rasch an, wobei die Abnahme der Energieausbeute um so schneller erfolgt, je kleiner der Elektrodenabstand ist. Die Röhre *B* ergibt beim Acetylen keine wesentliche Abweichung von dem Reaktionsverlauf der Röhre *A* mit gleichem Elektrodenabstand. Die Äthylenausbeute hingegen ist bei Röhre *B* wesentlich höher und von der Belastung unabhängiger als bei einer Röhre *A*. Auch bei der Kugelröhre *C* zeigt die Acetylenbildung nur wenig Unterschied bezogen auf eine Röhre *A* gleichen Abstands, dagegen erweist sich hier für die Äthylenbildung die Röhre wesentlich ungünstiger als ihrem Elektrodenabstand entspricht. In beiden Fällen ist ausser der Funktion

[1]) K. Peters und A. Pranschke, loc. cit., S. 242, Fig. 5.

des Elektrodenabstands eine von der Führung und Durchmischung des Gases abhängige Komponente festzustellen. Auch die in Tabelle 4 zusammengestellten Versuche, bei denen in der Kugelröhre *C* (Fig. 4) das zugeführte Gas einmal senkrecht zur Verbindungslinie der Elektroden kreist, einmal in Richtung der Verbindungslinie, veranschaulicht diesen Einfluss. Druck, Strömungsgeschwindigkeit und Belastung sind gleich gewählt.

Tabelle 4.

Gasbewegung	p mm	Strömungsgeschwindigkeit Liter/Stunde	Belastung kW	Umsetzung in Proz. CH_4 in		Gehalt des Endgases an		Elektrischer Aufwand in kWh/m³	
				C_2H_2	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_4
⊥ zu der Elektrode	43	500	0·223	3·81	1·34	8·84	3·12	25·2	71·5
∥ zu der Elektrode	43	500	0·223	3·53	1·78	7·78	4·15	28·7	53·6

Kreist der Gasstrom in Richtung der Elektrodenverbindungslinie, so verhält sich die Röhre in ihrer Eignung zur Bildung von Acetylen und Äthylen so, als wäre der Elektrodenabstand grösser als bei Zufuhr des Gases in Richtung senkrecht zur Entladungsbahn. Entsprechend beobachtet man bei Rotation des Gases senkrecht zum Bogen, dass dieser zu einem schmalen Streifen zusammengepresst wird, also an Reaktionsraum verliert und an Energiedichte gewinnt, während umgekehrt bei der Rotation des Gases in der Verbindungslinie der Elektroden die Entladungsbahn sich mit dem Gasstrom zu einer Wellenlinie verzieht und dadurch den wirksamen Reaktionsraum vergrössert.

Die Frage, ob und wieweit es möglich ist, mit der Ausnutzung der Energie bei der Acetylenbildung aus hochprozentigem Methan herunter zu kommen, wurden unter Berücksichtigung einiger früherer Messungen neue Versuche durchgeführt. Tabelle 5 gibt zwei Versuche wieder,

Tabelle 5.

p	V	mA	Leistung kW	Strömungsgeschwindigkeit Liter/Stunde	kWh/m³ C_2H_2	kWh/m³ C_2H_4	Umsetzung von CH_4 in	
							C_2H_2 in % CH_4	C_2H_4 in % CH_4
90	11400	180	1·40	2600	14·7	71	7·9	1·6
90	12500	190	1·57	2600	13·1	112	9·9	1·2

die mit der höchsten zur Verfügung stehenden Pumpleistung und Steigerung der Belastung bei konstantem Druck ausgeführt wurden.

Eine systematische Fortsetzung zu höheren Belastungen wurde nicht durchgeführt, da unter diesen extremen Arbeitsbedingungen eine starke Verrussung der Röhre eintritt.

Der Reaktionsverlauf bei sehr niedrigen Drucken unterscheidet sich von dem bei höheren Drucken dadurch, dass die thermischen Umsetzungen gegenüber den rein elektrischen zurücktreten. Für einige Versuche zwischen 2 und 5 mm *Hg* wurden sämtliche Teile der ganzen Apparatur miteinander verschmolzen. Das Gas wurde zunächst durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe mit Ölpumpenvorvakuum abgesaugt. Nach Einstellung des stationären Gleichgewichts in der Entladungsröhre wurden während einer bestimmten Zeit die Reaktionsprodukte mit flüssiger Luft ausgefroren und gleichzeitig die nicht kondensierten Gasmengen hinter der Quecksilberpumpe mit einer Töpler-Pumpe, die an Stelle der Ölpumpe trat, in eine Messbürette zur Volumenbestimmung und Analyse gebracht. Die kondensierten gasförmigen Produkte wurden aufgetaut, ihr Volumen bestimmt und analysiert. Während der Versuche konnte bereits beobachtet werden, dass sich im Reaktionsraum selbst und an den angrenzenden Glasrohren feine Tröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger hochmolekularer Kohlenwasserstoffe absetzen. Ihre Menge wurde aus der Differenz der gemessenen, in die Apparatur geschickten Gasmenge und aus den Volumina und Analysen der aufgefangenen Reaktionsprodukte unter Berücksichtigung der bei Acetylen und bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen auftretenden Expansion errechnet; sie bildet einen beträchtlichen Prozentsatz des umgesetzten Methans. In Tabelle 6 sind zwei solcher Versuche angegeben; in beiden Fällen

Tabelle 6.

1. Strömungsgeschwindigkeit 6·7 Liter Methan/Std.
$p = 4{\cdot}3$ mm. Belastung 0·359 kW. Röhre $A = 40$ cm Abstand.
Reaktionsprodukte in Prozent des angewandten Methans.

C_2H_2	unges. K.W.	C_2H_6	höhere K.W.	unzers. CH_4
8	18	14	42	18 %

2. Strömungsgeschwindigkeit 5·1 Liter Methan/Std.
$p = 3{\cdot}0$ mm. Belastung 0·337 kW. Röhre $A = 40$ cm Abstand.

C_2H_2	unges. K.W.	C_2H_6	C_3H_8	höhere K.W.	unzers. CH_4
15	10	16	4	22	33 %

bilden die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe den überwiegenden Teil der neu gebildeten Reaktionsprodukte.

Man sieht aus diesen Versuchen durch Vergleich mit den Ausbeuten bei höheren Drucken, dass die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe und die Bildung der am wenigsten dehydrierten Reaktionsprodukte unter Zurückdrängung der Acetylenbildung beim Sinken des Druckes stark ansteigt. Es scheint also infolge der niederen Temperatur der Entladung bei niederen Drucken die Polymerisationsgeschwindigkeit grösser zu werden als die Geschwindigkeit der Dehydrierungsreaktion.

Diskussion der Versuche.

In früheren Mitteilungen sind eine Reihe von Angaben über die aufzuwendende Energie pro Kubikmeter Acetylen gegeben worden, die sich unter Verwendung höherer Strömungsgeschwindigkeiten bis zu etwa 13 kWh/m³ herabdrücken liess[1]). In den hier mitgeteilten Versuchen war es nicht möglich, unter die früher angegebene Grenze der Energieausnutzung herunterzukommen, da die Reaktion bei den hierzu notwendigen hohen Belastungen zu vorherrschender Kohlenstoffabscheidung führt und einen kontinuierlichen Betrieb ausschliesst.

Zur Darstellung von Äthylen durch elektrische Entladungen ist eine wesentlich grössere Energiemenge erforderlich, die sich auf mindestens 53 kWh/m³ beläuft, obwohl die Wärmetönung der Reaktion viel geringer ist. Innerhalb des untersuchten Druckgebiets war es nicht möglich, die Reaktionen so zu leiten, dass nur Äthylen auftrat, oder dass wenigstens die Bildung von Äthylen als Hauptreaktion anzusprechen war. Im Gebiet günstiger Ausbeuten war die Äthylenbildung stets von überwiegender Acetylenbildung begleitet. Nur bei ganz niedrigen Drucken tritt die Acetylenbildung in den Hintergrund, wobei aber sowohl für Acetylen wie Äthylen der elektrische Aufwand wesentlich höher ist als im Druckgebiet zwischen 10 und 40 mm *Hg*.

Eine technische Darstellung von Äthylen aus Methan durch elektrische Entladung kommt danach wohl kaum in Frage, da dieses Gas auch unter günstigsten Versuchsbedingungen nur in sehr kleiner Konzentration erhalten wird. Unter den optimalen Arbeitsbedingungen für die Acetylendarstellung entsteht es nur in minimalen Mengen. Da

[1]) Bezüglich einer Berichtigung einiger Zahlen in einer früheren Untersuchung (Brennstoffchemie **11**, 239. 1930) sei auf eine demnächst in der Brennstoffchemie erscheinende Mitteilung verwiesen.

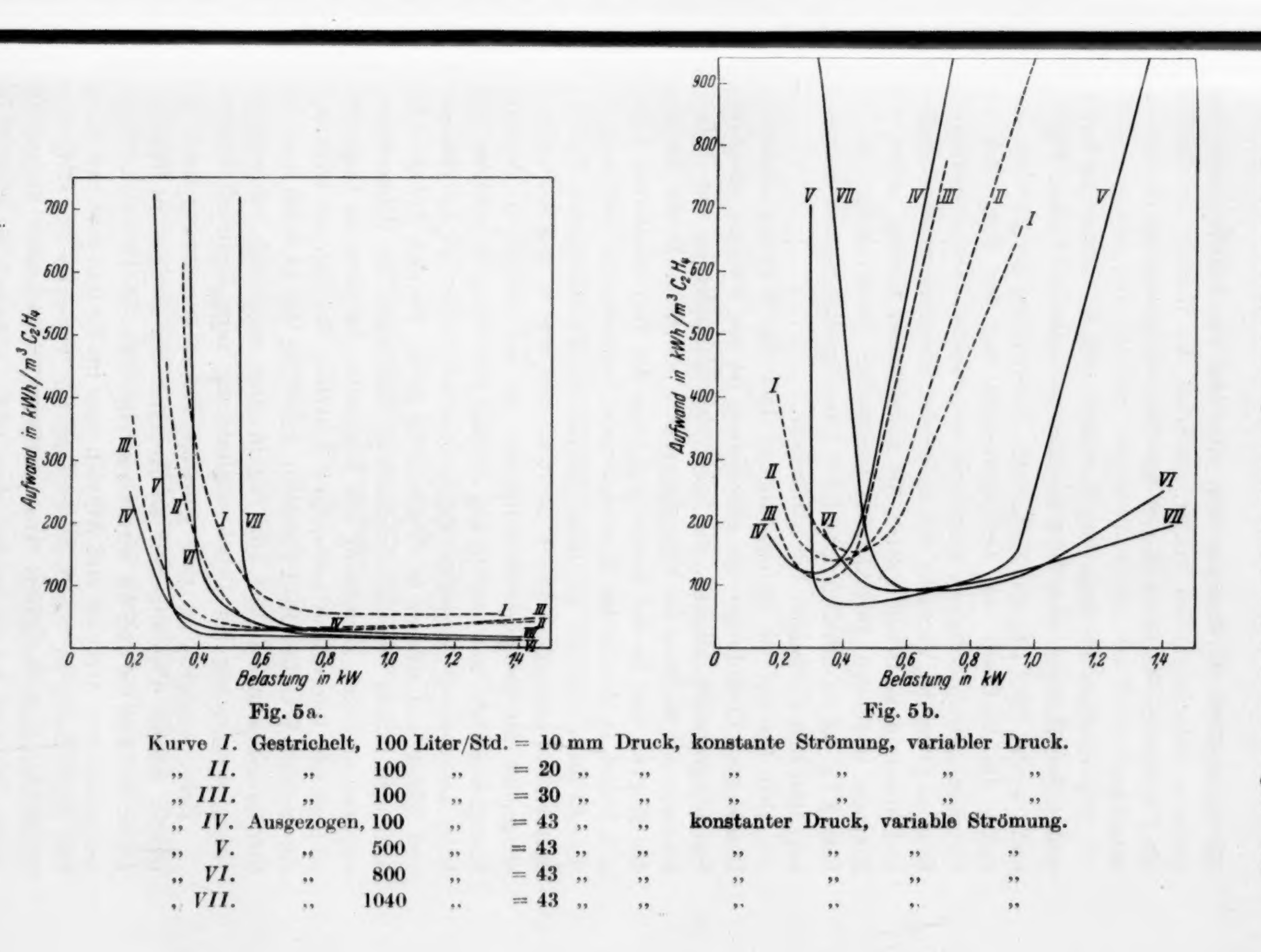


Fig. 5a.

Fig. 5b.

Kurve *I.* Gestrichelt, 100 Liter/Std. = 10 mm Druck, konstante Strömung, variabler Druck.
„ *II.* „ 100 „ = 20 „ „ „ „ „ „
„ *III.* „ 100 „ = 30 „ „ „ „ „ „
„ *IV.* Ausgezogen, 100 „ = 43 „ „ konstanter Druck, variable Strömung.
„ *V.* „ 500 „ = 43 „ „ „ „ „ „
„ *VI.* „ 800 „ = 43 „ „ „ „ „ „
„ *VII.* „ 1040 „ = 43 „ „ „ „ „ „

die katalytische Hydrierung von Acetylen zu Äthylen keine besonderen Schwierigkeiten macht, erscheint der Umweg von Methan über acetylenreiche Gasgemische zur Äthylendarstellung der zweckmässigere.

Der Einfluss der einzelnen Variablen auf die Grösse der aufzuwendenden Energie wird im folgenden beschrieben. In den Fig. 5a und 5b sind für C_2H_2 und C_2H_4 unter Verwendung der gleichen Versuche die Einflüsse der Druckänderung und der Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit graphisch ausgewertet. Die ausgezogenen Kurven geben die Versuche mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und konstantem Druck wieder, die gestrichenen Kurven zeigen den Einfluss sinkenden Druckes bei konstanter Gasströmung. In der Kurve IV bei 43 mm Druck und 100 Liter Strömungsgeschwindigkeit berühren sich die beiden Versuchsreihen.

Den Kurven ist zu entnehmen, dass die Wirkung sinkenden Druckes im Entladungsraum gleichsinnig ist der Wirkung steigender Strömungsgeschwindigkeit, die beide eine Veränderung der Aufenthaltszeit des Methans im Entladungsraum bewirken. In der Neigung der Kurven und in der Breite und Lage der Kurvenminima zeigen sich jedoch in den beiden Kurvenscharen beträchtliche Unterschiede. Sowohl beim Acetylen wie beim Äthylen ist der absteigende Teil der Kurven bei sinkendem Druck nicht so steil, wie in den Kurven mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. An ein Gebiet, in dem die Energieausbeute fast unabhängig von der Belastung ist, schliesst sich beim Acetylen ein Wiederanstieg der Kurven an, der bei Äthylen sehr viel früher und stärker in Erscheinung tritt. Bei den höheren Belastungen führen hier die thermischen Wirkungen des Glimmbogens zu einer schnellen Zersetzung des gebildeten Äthylens im Gegensatz zu dem sehr temperaturbeständigen Acetylen. Bei Äthylen tritt auch ein deutlicher Unterschied zwischen Änderung des Druckes bzw. der Strömungsgeschwindigkeit ein, der in einer wesentlich schlechteren Energieausnutzung bei Druckverminderung zum Ausdruck kommt.

Beim Acetylen ist eine günstige Energieausnutzung auch bei relativ hohem Prozentgehalt an Acetylen im Endgas zu erzielen. Durch die Fig. 6a und 6b wird veranschaulicht, bis zu welcher Konzentration von Acetylen und Äthylen man im Endgas kommen kann. Die Kurvenscharen beziehen sich auf die Versuche bei steigender Strömungsgeschwindigkeit. Die maximale, in Acetylen umgesetzte Menge Methan, betrug hierbei etwa 66%, während in Äthylen im

günstigsten Falle nur 6·5% des angewandten Methans umgesetzt wurden.

Die Wirkung der Verdünnung von Methan mit Wasserstoff auf die in Acetylen und Äthylen umgesetzte Menge des Methans geht aus den Fig. 7a und 7b hervor. Sie zeigen, dass sich bei gleicher Belastung in dem für hohe Ausbeuten geeigneten Belastungsgebiet höhere

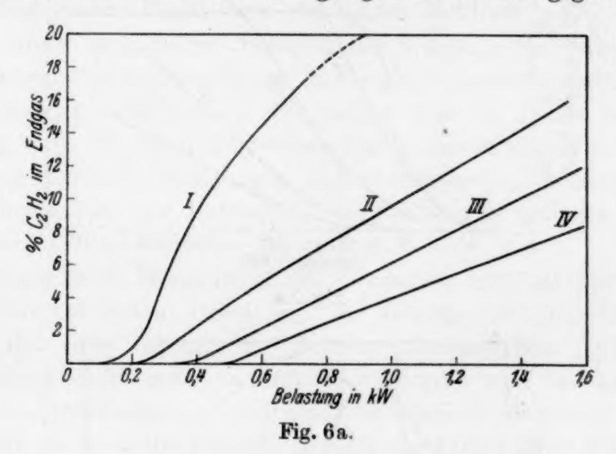


Fig. 6a.

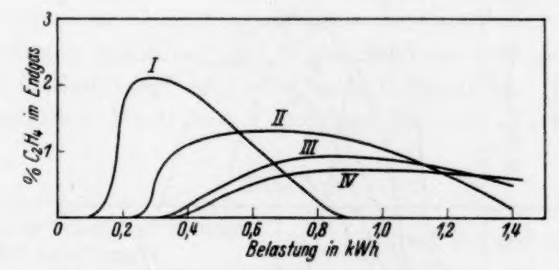


Fig. 6b.

Kurve *I*.	100 Liter/Std.	Konstanter Druck 43 mm *Hg*.
„ *II*.	500 „	Variable Strömung.
„ *III*.	800 „	
„ *IV*.	1040 „	

Umsätze mit verdünntem, als mit unverdünntem Methan erzielen lassen. Die optimale Verdünnung liegt bei einem Mischungsverhältnis $CH_4 : H_2 = 2:1$.

Eine mathematische Darstellung der experimentell festgestellten Zusammenhänge erscheint angesichts der grossen Zahl von Variablen nicht möglich.

Auf Grund vorliegender Versuche können jedoch für jede Röhrenform die optimalen Versuchsbedingungen mit wenigen Tastversuchen ermittelt werden. Zur Erzielung hoher Acetylenausbeuten ist die

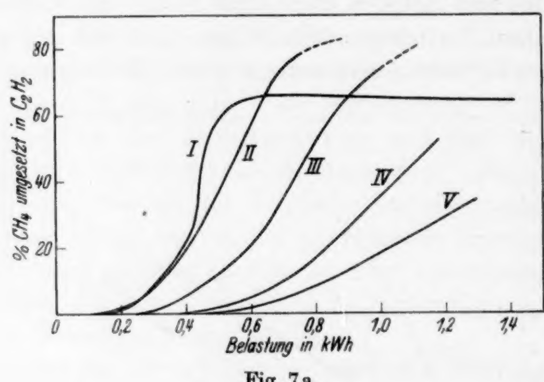


Fig. 7a.

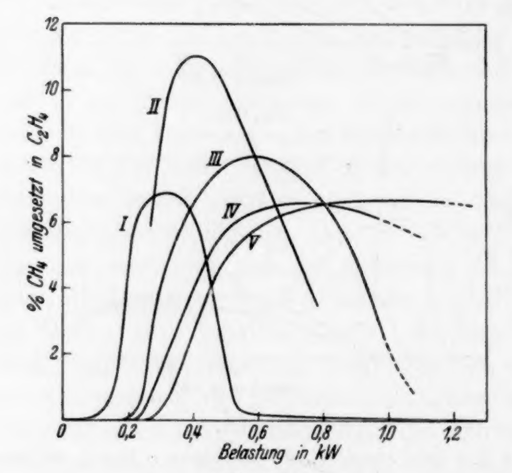


Fig. 7b.

Kurve *I.* $CH_4 : H_2 = 100:3.$	konstante Methanströmung 43 Liter/Std.
„ *II.* $CH_4 : H_2 = 100:59.$	Variable Gesamtgasströmung.
„ *III.* $CH_4 : H_2 = 100:95.$	Variable Mischung.
„ *IV.* $CH_4 : H_2 = 100:230.$	
„ *V.* $CH_4 : H_2 = 100:360.$	

Energiedichte so gross zu wählen, dass man eben noch nicht in das Gebiet des Acetylenwiederzerfalls hineinkommt. Für Äthylen ist die optimale Energiedichte drei- bis viermal kleiner.

Spektralanalytische Untersuchung und Reaktionsmechanismus.

Aus der Abhängigkeit der Acetylen- und Äthylenausbeute von der Entladungsdichte, vom Druck, der Strömungsgeschwindigkeit und der Gaszusammensetzung, wie sie in den Fig. 1 bis 7 zum Ausdruck kommt, können auf die Einzelvorgänge in dem komplizierten Verlauf der massgebenden Reaktionen nur wenige Schlüsse gezogen werden.

Es wurde deshalb zur Deutung der Vorgänge das Spektrum des Glimmbogens herangezogen, um in diesem die strahlungsfähigen Reaktionspartner zu erkennen. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchung, dass bei allen Versuchsserien in einem engen und für die jeweiligen Versuchsbedingungen charakteristischen Belastungsgebiet ein Farbumschlag der Entladung von fahlblau in gelb bis weissgelb bei grosser Helligkeitssteigerung eintrat.

Bei niederem Druck tritt der Umschlag erst bei stärkerer Belastung als bei hohem Druck ein. Im Druckgebiet unter 20 mm *Hg* war in dem uns zugänglichen Belastungsbereich (bis 1·4 kW) diese Erscheinung nicht mehr zu erzielen. Steigert man bei konstantem Druck die Strömungsgeschwindigkeit, so benötigt man zum Übergang der blauen in die gelbe Entladungsform ebenfalls höhere Belastungen, wobei die Grenze des Umschlags langsam verwischt wird. Bei steigender Verdünnung des Gases mit Wasserstoff ist eine genaue Grenze der beiden Entladungsgebiete nicht mehr festzustellen. Tabelle 7 gibt die beobachteten Werte des Umschlags für zwei Versuchsgruppen wieder.

Tabelle 7.

Strömungsgeschwindigkeit konstant 100 Liter/Stunde			Druck konstant 43 mm		
p mm *Hg*	Farbumschlag bei kW	Aufenthaltszeit Sek.	Strömungsgeschwindigkeit Literstunde	Farbumschlag bei kW	Aufenthaltszeit Sek.
10	$<$ 1·4	0·13	100	0·28	0·57
20	0·64	0·27	300	0·32	0·19
30	0·35	0·40	500	0·59	0·11
43	0·28	0·57	800	etwa 0·7	0·071
			1040	„ 0·6	0·055

Vergleicht man diese Belastungswerte mit den Kurven der dazugehörigen Versuchsserien auf Fig. 5a und 5b, so sieht man, dass in allen Fällen der Umschlag in dem Bereich liegt, in dem der absteigende Ast der Kurven in den der Abszisse nahezu parallelen übergeht; d. h.

also, dass nach dem Übergang der Entladung in die hell leuchtende Form mit einer weiteren Belastungserhöhung keine wesentliche Erhöhung des Nutzeffekts bei der Umwandlung elektrischer in chemische Energie erreicht wird, während dies bei der blau leuchtenden Entladungsform ausgeprägt der Fall ist.

Die Leitfähigkeit des Glimmbogens steigt nach dem Umschlag plötzlich an, so dass das Verhältnis von Stromstärke und Spannung bei geringer Steigerung der Gesamtenergie eine spontane Änderung erfährt. Demgegenüber tritt bei den Acetylen- und Äthylenausbeutekurven an dieser Stelle keine Unstetigkeit auf.

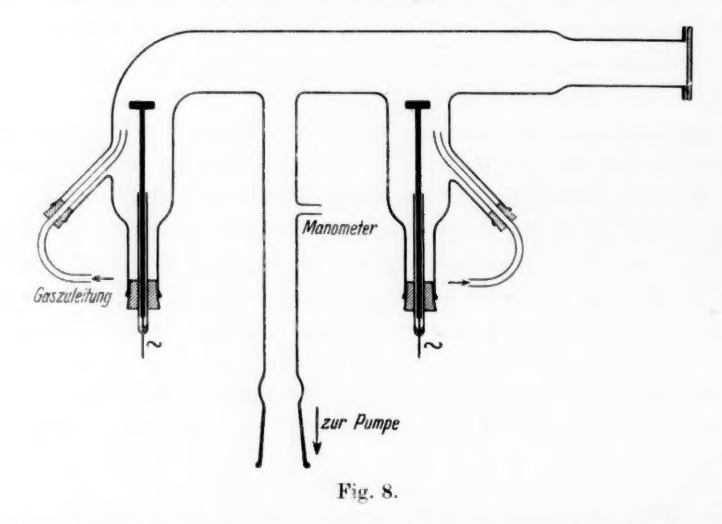


Fig. 8.

Die spektralanalytische Untersuchung wurde sowohl im Ultraviolett, wie im sichtbaren Gebiet mit einem Zeiss-Spektrographen für Chemiker durchgeführt, der im sichtbaren Gebiet (Gitter) eine Dispersion von 39·2 Å/mm aufwies. Die Entladungsröhre wurde für die Versuche in der Weise modifiziert (Fig. 8), dass die Elektroden bei gleichem Abstand von 30 cm in seitlichen Stutzen untergebracht wurden. Die Gaszuführung erfolgte wie sonst hinter den Elektroden und war so angeordnet, dass der Glimmbogen von der Wand weggezogen wurde, um eine lokale Überhitzung des Glases zu verhindern. Die Röhre war in der Achse des mittleren Bogenstückes mit einem Ansatzrohr versehen und mit einem aufgekitteten planen Quarzfenster für die Spektralaufnahme verschlossen. Es sind in Fig. 9 zwei Aufnahmen des sichtbaren Gebiets wiedergegeben, deren eine

dem Versuch 102, Tabelle 3, entspricht (97% CH_4 als Ausgangsgas). Die Entladung hatte hierbei das Aussehen eines fahlblauen Bandes. Die zweite Aufnahme entspricht dem Versuch 104, Tabelle 3, und gibt das Bild des hellgelb leuchtenden Glimmbogens wieder. In beiden Fällen kamen Agfa-panchromatische Platten zur Verwendung. Da beide Glimmbogen grosse Helligkeitsunterschiede aufwiesen, und es uns darauf ankam, alle Komponenten des Entladungsspektrums auf die Platte zu bekommen, haben wir für die Platte 1 eine Belichtungszeit von 12 Stunden bei einer Spaltbreite von 0·1 mm angewendet, bei Platte 2 eine solche von 20 Minuten bei gleicher Spaltbreite. Als Vergleichsspektrum diente ein Quecksilberspektrum.

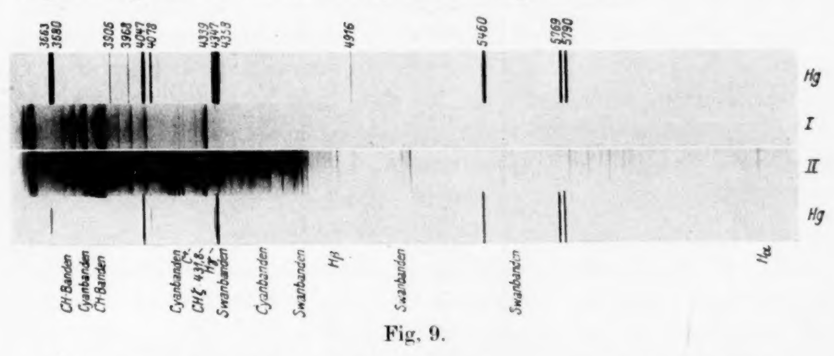


Fig. 9.

Die Zuordnung der einzelnen Bandengruppen zu den bekannten Spektren der Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs sowie des Stickstoffs (der in geringen Mengen vorhanden war), konnte in befriedigender Weise durchgeführt werden, zumal die geringe Dispersion des Spektralapparats die Übersicht erleichterte und den speziellen Habitus der in Betracht kommenden Gruppen gut zu beurteilen gestattete. Tabelle 8 gibt die Ausmessung des hier interessierenden Teilgebiets von $\lambda = 563$ bis 386 mμ der Platten zugleich mit den Werten der zugeordneten Banden bekannter Spektren wieder. Die Zuordnung war bezüglich der Banden II, III, IV und V des Swan-Spektrums, der Cyanbanden I und III, sowie der CH-Banden ζ und η eindeutig durchzuführen (Nomenklatur von Kaysers Handbuch). Die Einzelzuordnung der CH-Bande η und der Cyanbande IV war nicht möglich, von der Balmer-Serie konnten die Linien $H\alpha$, β und γ nachgewiesen werden, vom Kohlenstofflinienspektrum die Linie 426·7.

Als charakteristischer Unterschied der beiden Aufnahmen vor und nach dem Farbumschlag ist das Fehlen der Swan-Banden II,

III, IV und V, der BALMER-Serie und des Kohlenstoffspektrums bei der Aufnahme bei niederem Druck trotz der extrem langen Belichtungszeit festzustellen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Banden bei sehr hohen Belastungen von einem starken kon-

Tabelle 8.

Platte 1		Platte 2		Zuordnung
λ mμ	J	λ mμ	J	λ mμ
		562·9	2	563·5 Swan II
		516·0	8	516·5 „ III
		512·1	3	512·9 „ III
		492·5	0	?
		485·7	4	486·1 $H\beta$
		473·5	5	473·7 Swan IV
		473·0	2	473·1 „ IV
		471·4	5	471·5 „ IV
		469·4	3	469·7 „ IV
		468·1	1	468·5 „ IV
		467·3	0	467·9 „ IV
		463·0	4	N_2
		461·5	1	—
		460·2	0	460·6 CN I
		457·8	4	457·8 CN I
		455·0	2	455·3 CN I
		451·2	0	451·4 CN I
		450·0	0	450·2 CN I
		446·1	0	—
		442·0	0	—
		439·0	0	—
		436·9	0	437·2 Swan V
		434·6	1	434·0 $H\gamma$
		432·9	1	432·4 Swan V
431·8	8	431·8	9	431·5 CH ;
		426·9	1	426·7 C^+
		422·3	6	421·6 CN III
		— 421·4		
		419·6	5	419·7 CN III
		418·0	3	418·0 CN III
		416·7	1	416·7 CN III
415·7	3	415·9	2	415·8 CN III?
		406·1	1	?
399·6	3	399·9	2	399·4 $CH\eta$
388·2	10	388·7	10	388·6 CN IV
387·5 —	3	387·5	8	387·3 $CH\eta$
387·1		387·0	3	387·1 CN IV
386·1	1	—	—	386·1 CN IV

tinuierlichen Spektrum überlagert sind. Dieses wird durch glühende Kohlenpartikelchen hervorgerufen, die bei diesen Belastungen stets vorhanden sind, wie an der starken Russbildung zu erkennen ist.

Man kann aus dem Vorherrschen der CH-Banden bei niederen Belastungen ohne Bedenken schliessen, dass die massgebende Primärreaktion in der Entladung der Zerfall des Methans in die wasserstoffärmeren Radikale bis zum CH ist, die je nach ihrer Häufigkeit zu den Reaktionsprodukten Acetylen und Äthylen zusammentreten.

Das wesentlich kompliziertere Spektrum bei hohen Belastungen lässt keine so einfache Deutung des Reaktionsmechanismus zu. Bei grosser Entladungsdichte werden Bildungs- und Zersetzungsreaktionen in vergleichbaren Ausmassen miteinander konkurrieren. Für die Bildung des Acetylens kommen in diesem Falle zwei verschiedene Wege in Betracht. Schon MECKE[1]) hat auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, dass die Bildung des Acetylens sowohl durch Zusammentritt zweier CH-Radikale, wie durch Vereinigung eines $-C\equiv C-$-Radikals mit reaktionsfähigem Wasserstoff möglich ist.

Über den Ursprung der Gruppen II bis V des SWAN-Spektrums, die in diesem Belastungsgebiet neu auftreten, haben bis in die neueste Zeit zwei Ansichten nebeneinander bestanden. Während JOHNSTON[2]) diese Bandengruppen dem zerfallenden Acetylenmolekül zuordnet, hat in neuester Zeit besonders MECKE[3]) die Ansicht vertreten, dass als Ursprung dieser Banden das $-C\equiv C-$-Radikal anzunehmen ist. Es erschien deshalb interessant zu untersuchen, ob bei hohen Belastungen tatsächlich mit einer wesentlichen Änderung des Reaktionsvorgangs etwa in dem Sinne zu rechnen ist, dass die Bildung des Acetylenmoleküls nunmehr auf zwei Wegen vor sich geht, oder ob das Auftreten des SWAN-Spektrums nur ein Zeichen für den starken Wiederzerfall des gebildeten Acetylens ist.

Für eine Entscheidung dieser Frage ist die Kenntnis der Gastemperatur in der Entladung von Wichtigkeit, da sich aus ihr entnehmen lässt, ob ein wesentlicher thermischer Zerfall des Acetylens zu erwarten ist oder nicht. Es wurden deshalb die Temperaturen in der Entladungsbahn für drei Serien mit 100 Liter Strömungsgeschwindigkeit des reinen Methans bei 20, 30 und 40 mm Hg Druck gemessen. Zu diesem Zweck wurde durch das in der Mitte gelegene Gasabsauge-

[1]) R. MECKE, Naturw. **16**, 521. 1928. [2]) R. C. JOHNSTON, Phil. Trans. (A) **226**, 157. 1927. [3]) R. MECKE, loc. cit.

rohr der Röhre *A* ein *Pt-PtRh*-Element in dünnem Quarzschutzrohr in die Mitte der Röhre eingeführt und die Temperatur mit einem isoliert aufgestellten Millivoltmeter gemessen[1]). Die Ergebnisse sind in Fig. 10 wiedergegeben. (Die entsprechenden Acetylen- und Äthylenausbeuten ergeben sich aus den Fig. 5a und 5b.) Das Gebiet des Farbumschlags ist in jeder Kurve vermerkt. Man sieht, dass bei niedersten Drucken ein unstetiger Verlauf der Kurve nicht mit Sicherheit zu entnehmen ist, da hier im Umschlaggebiet lediglich eine grössere

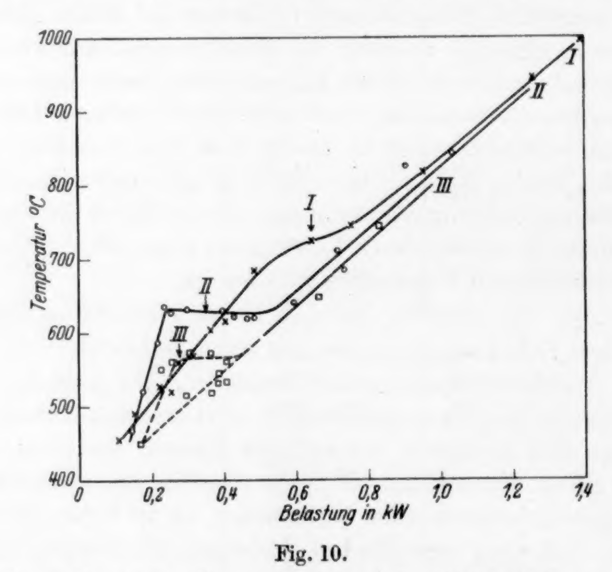


Fig. 10.

Kurve *I*. 20 mm Druck.
„ *II*. 30 „ „
„ *III*. 40 „ „

Konstante Strömung = 100 Liter/Std.
Konstanter Elektrodenabstand = 30 cm.
Temperaturmessung in der Mitte des Glimmbogens.

Das Gebiet des Farbumschlags in der Entladung ist mit ↓ gekennzeichnet.

Streuung der Temperaturmessungen stattfand. Die Temperaturen stiegen im ganzen Belastungsgebiet nahezu proportional zur Belastung der Röhre. Bei den hohen Drucken prägt sich der Umschlag deutlich aus; zunächst ist der Temperaturanstieg sehr steil und nach dem Umschlag gering. Bei hohen Belastungen schliesst sich wieder ein der Belastung proportionaler Temperaturanstieg an. Die Form

[1]) Vgl. Franz Fischer, Hans Küster und Kurt Peters, Brennstoffchemie **11**, 300. 1930.

der Kurve drückt hier eine Verzögerungserscheinung aus, indem nach Erreichung einer bestimmten Temperatur der Umschlag zugleich mit einer Vermehrung der Zahl der leitenden Gasteilchen einsetzt. Die Ausbeuten an Acetylen folgen diesen Vorgängen nicht (oder bei den höchsten Drucken im Reaktionsraum kaum merklich). Sie nähern sich bei steigender Belastung einem Grenzwert, um schliesslich infolge ausgeprägter Zersetzung wieder zurückzugehen.

Die Temperaturen im Umschlaggebiet liegen zwischen 600° und 800°. Berechnet man unter Einsetzung eines Durchmessers von 2 cm für den mittleren heissen Teil des Bogens bei einer Länge von 30 cm und einer Gasströmung von 100 Liter pro Stunde die Aufenthaltszeiten der Gasteilchen im heissesten Reaktionsraum, so kommt man zu maximalen Werten zwischen 0·028 und 0·045 Sekunden. Über die Bildung von Acetylen aus Methan durch thermische Behandlung der Gase bei vermindertem Druck sind eine Reihe von Arbeiten aus dem hiesigen Institut[1]) erschienen, aus denen in allen Fällen zu entnehmen ist, dass in diesem Temperaturbereich und bei diesen Aufenthaltszeiten und Drucken eine thermische Wiederzersetzung des Acetylens noch nicht zu erwarten ist. Dies steht auch im Einklang mit den Beobachtungen, dass die Kohlenstoffabscheidung nicht direkt nach dem Farbumschlag einsetzt, sondern erst bei erheblich höheren Belastungen.

Zur Erklärung des Auftretens des SWAN-Spektrums und der gleichzeitig auftretenden Leitfähigkeitserhöhung des Glimmbogens im Umschlag kann demnach nur angenommen werden, dass als neuer Elektrizitätsträger das $-C\equiv C-$ -Radikal auftritt. Der Reaktionsweg dürfte sich demnach am besten durch folgende Kette von Vorgängen formulieren lassen:

$$\begin{array}{ccccc} CH_4 & \rightarrow & CH & \leftrightarrow & C_2H_2 \\ & & \updownarrow & & \updownarrow \\ & & C^+ & \leftrightarrow & -C\equiv C- \\ & & & \searrow & \downarrow \\ & & & & C_{\text{fest}} \end{array}$$

[1]) FRANZ FISCHER, H. PICHLER, K. MEYER und H. KOCH, Brennstoffchemie **9**, 309. 1928. FRANZ FISCHER, F. BANGERT und H. PICHLER, Brennstoffchemie **10**, 279. 1929. K. PETERS und K. MEYER, Brennstoffchemie **10**, 324. 1929. Siehe auch K. FRÖLICH, A. WHITE und H. P. DAYTON, Ind. eng. Chem. **22**, 20. 1930. FR. DE RUDDER und H. BIEDERMANN, C. r. **190**, 1194. 1930.

Es bleibt nun noch die Frage zu diskutieren, wie sich die Möglichkeit zweier Reaktionswege in der Ausbeutekurve des Acetylens auswirkt. Da die Umsetzung des Methans nahezu unabhängig von diesen ganzen Vorgängen verläuft, scheint die bestimmende Reaktion auch nach dem Umschlag der Bildungsvorgang über das CH zu sein. Nebenher tritt in geringem Mass die Bildung über das $-C \equiv C-$-Radikal hervor, dafür spricht auch die geringe Intensität der Swan-Banden nach dem Farbumschlag. Der beginnende Wiederzerfall des Acetylens verläuft ebenfalls vorzugsweise über das $-C \equiv C-$ zur Kohlenstoffabscheidung. Dass bei hohen Belastungswerten neben dem kontinuierlichen Spektrum das Swan-Spektrum stärker auftritt, steht in voller Übereinstimmung mit spektroskopischen Beobachtungen von Plücker, Hittorf u. a. bei der Zersetzung des Acetylens im elektrischen Lichtbogen[1]).

Das bisher besprochene Reaktionsschema berücksichtigt noch nicht die zweifellos zahlreichen Neben- und Zwischenreaktionen, welche dafür verantwortlich zu machen sind, dass bei hohen Belastungen vorwiegend Acetylen neben wenig Äthylen gebildet wird, während vor dem Farbumschlag neben viel Äthylen auch in geringer Menge ungesättigte höhere Kohlenwasserstoffe auftreten. Die Umsetzung von atomarem wie auch intermediär gebildetem dampfförmigem oder festem Kohlenstoff mit aktivem Wasserstoff findet sicher statt. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass Kohlenstoffabscheidungen an den Wänden der Entladungsröhre durch Entladungen in reinem Wasserstoff restlos unter Kohlenwasserstoffbildung aufgezehrt werden.

Im Gebiet sehr niederer Drucke zeigt der Reaktionsverlauf eine weitere Komplizierung durch das Vorherrschen gesättigter höherer Kohlenwasserstoffe — Äthan, Propan usw. —, die bei hohen Drucken nicht beobachtet wurden. Im Einklang damit stehen Beobachtungen von Eisenhut und Conrad[2]), die bei noch niedrigeren Drucken durch Kanalstrahlanalyse in Entladungsröhren das Auftreten aller möglichen Aufbauprodukte bis zu den Kohlenwasserstoffen und Radikalen mit 4 C-Atomen festgestellt haben.

Ein Vergleich unserer Temperaturmessungen in der Entladung mit der bekannten Tatsache, dass die thermische Beständigkeit vom Acetylen über Äthylen zum Äthan sehr stark abnimmt, gibt schon Anhaltspunkte zur Erklärung unserer Versuchsergebnisse. Das Fehlen

[1]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 5, S. 226ff., 1910. [2]) O. Eisenhut und R. Conrad, Z. Elektrochem. **36**, 654. 1930.

der BALMER-Serie im Spektrum vor dem Umschlag spricht dafür, dass die beim Abbau des Methans gebildeten H-Atome sich sofort zu H_2-Molekülen kombinieren oder mit den Radikalen des stufenweise dehydrierten Methans in Reaktion treten. Für die grosse Häufigkeit dieser Radikale spricht ja die hohe Äthylenausbeute bei niederen Belastungen.

Im Gebiet höherer Belastungen tritt gleichzeitig mit dem SWAN-Spektrum das Wasserstoffatomspektrum auf, so dass nach dem Übergang der Entladung in die gelb leuchtende Form H-Atome im Überschuss vorhanden sein müssen.

Nach den Ergebnissen von BONHOEFFER und HARTECK[1]) über die Reaktionen des atomaren Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffen ist zu erwarten, dass Acetylen beim Einwirken von H-Atomen im wesentlichen unverändert bleibt, während Äthan und Äthylen unter Acetylenbildung angegriffen werden. Auch aus energetischen Gründen ist die Entstehung von Äthan in Gegenwart von H-Atomen sehr unwahrscheinlich. Man muss annehmen, dass die freien CH_3-Radikale in Gegenwart vieler H-Atome relativ unbeständig sind und eine der zwei folgenden exothermen Reaktionen eingehen:

$$CH_3 + H \rightarrow CH_4 \; (+ \sim 120 \text{ kcal})^{2)},$$

$$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2 \; (+ \sim 40 \text{ kcal})^{2)},$$

oder auch dass zwei CH_3-Radikale nicht unter Äthanbildung

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 \; (+ \sim 125 \text{ kcal})^{2)},$$

sondern nach

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2 \; (+ \sim 60 \text{ kcal})^{2)}$$

reagieren. In dem starken elektrischen Feld ist ausserdem zu erwarten, dass der weitere Abbau zum CH_2 und CH besonders beschleunigt wird und die hydrierende Wirkung atomaren Wasserstoffs nicht zur Geltung kommt.

Damit bleiben in diesem Belastungsgebiet lediglich die im obenstehenden Reaktionsschema angegebenen Verbindungen als Träger der Reaktion übrig.

Bei sehr niedrigen Drucken und Belastungen treten die reinen Polymerisationsvorgänge stark hervor, da unter diesen Bedingungen eine weitere Vermehrung der Radikalen CH_3 und CH_2 eintritt. Freie Wasserstoffatome verschwinden hier vollständig aus dem Reaktions-

---

[1]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) 139, 64. 1928.
[2]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) 7, 120. 1930.

raum durch Hydrierung vorhandener Kohlenwasserstoffe bzw. deren Bruchstücken. Im Zusammenhang mit der niedrigen Temperatur ist hier nicht nur eine Erhöhung der Äthylenausbeute, sondern auch die vorherrschende Bildung von Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen und der hohe Prozentsatz unveränderten Methans im Reaktionsgas zu erklären.

Zusammenfassung.

1. Es wurden durch Variation der Versuchsbedingungen und der zur Reaktion gebrachten Gemische von Methan und Wasserstoff die maximalen Ausbeuten bei der Darstellung von Acetylen und Äthylen untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen aus dem hiesigen Institut wurde als minimaler Aufwand zur Darstellung des Acetylens 13 kWh/m³ festgestellt. Die besten beobachteten Ausbeuten für die Darstellung des Äthylens war 53 kWh/m³ trotz der geringen Wärmetönung der Reaktion. Die Konzentration des Acetylens im Endgas betrug bei dieser optimalen Energieausnutzung etwa 4·2%, die des Äthylens nur 0·8%, die maximal erreichbaren Konzentrationen sind bei Acetylen 20%, bei Äthylen 3% des Endgases. Als geeignetstes Gasgemisch zur Darstellung des Acetylens und Äthylens erwies sich ein Gemisch von $^2/_3$ Methan und $^1/_3$ Wasserstoff.

2. Die Vorgänge in der Entladung wurden spektralanalytisch untersucht und zwei Reaktionsgebiete abgegrenzt, in deren einem nur die CH-Banden zu sehen waren, während in dem anderen Gebiet bei hohen Belastungen des Glimmbogens neben der CH-Bande das Swan-Spektrum, die Balmer-Serie und das Kohlenstofflinienspektrum festgestellt wurden. Diese Beobachtungen wurden ergänzt durch Temperaturmessungen im Glimmbogen.

3. Für den Reaktionsmechanismus wurde unter Heranziehung der mitgeteilten experimentellen Daten für das Gebiet bei geringer Belastung der Entladungsröhre das bekannte Schema über den Abbau des Methans in der Reihe der wasserstoffärmeren Radikale bestätigt und die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte diskutiert. Die Entstehung der gesättigten und ungesättigten höheren Kohlenwasserstoffe sowie des Äthylens ist hiernach durch Zusammentreten zweier und mehrerer Radikale als Polymerisationsreaktion anzunehmen. In dem Gebiet des Swan-Spektrums sind für die Bildung des Acetylens zwei Wege möglich: einmal durch Vereinigung zweier CH-Radikale und zweitens durch Wirkung von reaktionsfähigem Wasserstoff auf das $-C \equiv C-$ -Radikal.

Methodisches zur Dichtebestimmung fester Stoffe, insbesondere anorganischer Salze[1]).

Von

Peter Wulff und **Alois Heigl.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 30.)

Am Beispiel der Dichtebestimmung des *CsCl* und an Hand von Literaturdaten wird gezeigt, dass die Pyknometermethode für feste Stoffe fast stets zu kleine Dichtewerte liefert. Es wird die Schwebemethode verbessert. Für Salze, die sich infolge ihres zu hohen spez. Gewichts nicht mit der Schwebemethode bestimmen lassen, wird die Auftriebsmethode auf ihre Genauigkeit geprüft.

Veranlassung zu dieser Untersuchung.

Für die Ermittlung der Molrefraktion einer grossen Reihe anorganischer Salze war auch deren Dichte experimentell zu bestimmen[2]). Bezüglich der Dichtewerte von Salzen sind wir z. B. im Falle der Alkalihalogenide wegen der theoretischen Wichtigkeit dieser Gruppe in vieler Hinsicht durch Messungen der verschiedensten Autoren gut unterrichtet. Eine Reihe von Werten wurde von G. P. Baxter und C. C. Wallace[3]) durch Wägen bekannter Mengen der Alkalihalogenide im Pyknometer nach Auffüllung desselben mit Toluol (Pyknometermethode) ermittelt. Bei Verwendung dieser Methode konnten wir jedoch im Falle von *CsCl* die Resultate nicht mit der für den Zweck unserer Untersuchungen notwendigen Schärfe [erlaubte Fehlergrenze bei Salzen kleiner Dichte $0 \cdot 5^0/_{00}$, vgl. XVI[2])] reproduzieren. Diese Versuche sind in Teil A dieser Mitteilung niedergelegt. Sie sollen im einzelnen zeigen, mit welchen Unsicherheiten die Pyknometermethode behaftet ist, Unsicherheiten, die auch schon andere Autoren veranlasst haben, sie durch bessere Methoden zu ersetzen[4]).

Nach den grundlegenden Untersuchungen von J. W. Retgers wird insbesondere der Schwebemethode, bei der das zu bestimmende

---

[1]) XVIII. Mitteilung der refraktometrischen Untersuchungen von K. Fajans und Mitarbeitern. Vgl. XVII in Z. physikal. Ch. (B) **10**, 347. 1930, wo eine Zusammenstellung der anderen Mitteilungen gegeben wurde, sowie XVI. [2]) XVI: Z. Krist. **77**, zur Zeit im Druck. [3]) G. P. Baxter und C. C. Wallace, J. Am. chem. Soc. **38**, 259. 1916. [4]) J. W. Retgers, Z. physikal. Ch. **3**, 289. 1899.

Material in einer Flüssigkeit gleicher Dichte zum Schweben gebracht wird, der Vorzug gegeben. Leider beschränkt sich die Anwendbarkeit dieser Methode auf Substanzen mit einer Dichte unterhalb von 3·3, dem spez. Gewicht der schwersten, bei wasserlöslichen Salzen meist verwendeten Einbettungsflüssigkeit (Methylenjodid). Wir haben die Genauigkeit dieser Methode unter sorgfältiger Einhaltung der Temperaturkonstanz bei Benutzung einer zweckmässigen Apparatur geprüft und mit ihr eine Reproduzierbarkeit von einigen Zehntel Promille erreichen können, wenn das zu untersuchende Salz nicht infolge von Hygroskopizität oder wegen Reaktion mit der Einbettungsflüssigkeit besondere Schwierigkeiten bereitete. Die Versuche sind in Teil B beschrieben.

In den Fällen, wo wegen zu hohen spez. Gewichts des Salzes die Schwebemethode versagt, verwendeten wir eine Federwaage von Hartmann & Braun und bestimmten die Dichte durch den Auftrieb in Toluol. Dabei gelang es jedoch nur, die Dichtewerte auf 1°/₀₀ zu reproduzieren, was bei den spezifisch schwereren Salzen für den Zweck der Untersuchung (vgl. XVI) in den meisten Fällen ausreichend war. In Teil C ist die experimentelle Durchführung dieser Versuche sowie eine Diskussion der günstigsten Eigenschaften der zu verwendenden Waage angegeben. Diese Methode zeichnet sich durch besondere Schnelligkeit in der Durchführung aus.

A. Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode, angewendet auf *CsCl*.

Es wurden, wie auch schon in den Untersuchungen IX, X und XI, die von J. Johnston und L. H. Adams[1]) angegebenen Pyknometer benutzt. Wertvolle Dienste leistet eine auf das Pyknometer aufgesetzte Schliffkappe[2]), da, wie die Erfahrung zeigt, der Schliffdeckel bei Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck, wie Toluol, im Wägezimmer besonders bei warmer Witterung leicht losgelöst wird.

Es ist bekannt, dass bei der Dichtebestimmung fester Körper nach der Pyknometermethode die grössten Fehler dadurch bedingt sind, dass das fein gepulverte Salz Luft festhält, und diese nach der Füllung des Pyknometers mit Toluol oder einer anderen geeigneten

1) J. Jonston und L. H. Adams, J. Am. chem. Soc. **34**, 563. 1912.

2) Vgl. W. Geffcken und H. Kohner, X: Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456. 1928. Diese wertvolle Vervollkommnung des Pyknometers erwähnt auch schon Tutton (Z. Krist. **24**, 20. 1895).

indifferenten Flüssigkeit nicht mehr abgegeben wird. Dadurch fallen die Resultate der Pyknometermethode leicht im Sinne zu kleiner Dichtewerte aus. Einen Anhaltspunkt, um wieviel die Resultate abweichen, konnte uns nur eine Prüfung bei systematischer Durchführung der Methode geben.

Eine wichtige Massnahme, dem Fehler der Luftokklusion zu begegnen, besteht darin, dass man das mit dem Salz und der Flüssigkeit gefüllte Pyknometer im Vakuum gründlich auskocht[1]). Dagegen kann die Entfernung der letzten Reste Feuchtigkeit vom Kristallpulver im Pyknometer selbst nicht erfolgen, denn dieses darf nicht erhitzt werden, weil es infolge der elastischen Nachwirkung des Glases sein Volumen ändern könnte.

Es wurde daher eine besondere Vorrichtung gebaut, auf deren Beschreibung wegen ihrer nur einmaligen Verwendung verzichtet sei. Diese gestattet, das im Vakuum unter Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz unter einem grossen Glockenexsiccator über P_2O_5 im getrockneten Luftstrom in das Pyknometer einzufüllen. Man könnte natürlich auch das im Vakuum getrocknete Salz im Vakuum umfüllen und ohne Luftzutritt das Toluol in das Pyknometer hineingeben. Doch wurde wegen der vielen hierfür erforderlichen experimentellen Hilfsmittel darauf verzichtet.

Es wurde in folgender Weise vorgegangen:

1. Trocknen des Salzes im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.
2. Einfüllen des Salzes im getrockneten Luftstrom in das Pyknometer.
3. Abwägen des Pyknometers mit dem Salz.
4. Evakuieren des Exsiccators, in dem sich das Salz in dem Pyknometer und die Verdrängungsflüssigkeit in einem heberartig gebauten Glasgefäss befanden, bis das Toluol auftrat.
5. Füllen des Pyknometers mit dieser Flüssigkeit (Toluol) durch Neigen des Exsiccators.
   a) Zuerst wurde nur so viel Flüssigkeit eingefüllt, dass das Salz ganz davon bedeckt war.
   b) Im Vakuum liessen wir darauf die Flüssigkeit etwa 5 Minuten aufkochen.
   c) Vollständige Auffüllung des Pyknometers.

Das Pyknometer wird so weit gefüllt, dass im Thermostaten eben ein Tropfen überquillt; nach beendetem Temperaturausgleich wird noch im Thermostaten der überquellende Tropfen mit dem aufgeschliffenen Deckel abgestrichen und die Schliffränder sorgfältig getrocknet, da beim Herausnehmen durch entstehenden Unterdruck, der zugleich den Verschluss bewirkt, etwa vorhandene Flüssigkeit

---

[1]) Vgl. dazu Baxter und Wallace (loc. cit.) und Retgers (loc. cit.). Durch Auskochen werden in erster Linie kleine Bläschen aus Spalten und Hohlräumen beseitigt, es ist aber fraglich, ob adsorbierte Moleküle, deren Einfluss auf die Dichte bei grosser spezifischer Oberfläche nicht mehr zu vernachlässigen ist, davon wirksam mitbetroffen werden.

wieder zurückgesaugt werden könnte. Dann wird sofort die Schliffkappe aufgesetzt. Bei den Wägungen wurde ein dem Pyknometer ähnliches Glasgefäss als Gegengewicht verwendet. Um den Fehler beim Schliessen des Pyknometers möglichst herabzusetzen, wurde das Pyknometer bei ein und derselben Salzmenge mehrfach neu mit Flüssigkeit aufgefüllt, verschlossen und gewogen.

Der Fehler, der in die Dichtemessungen durch Luftbläschen hineinkommt, sollte durch das Auskochen im Vakuum desto leichter zu beseitigen sein, je weniger hoch man das Pyknometer mit dem Kristallpulver füllt, denn durch eine hohe, schwere Kristallschicht arbeiten sich Luftbläschen nicht leicht hindurch. Je weniger Salz man aber zur Füllung des Pyknometers verwendet, desto ungenauer wird die Bestimmung der Dichte, wie eine einfache Rechnung zeigt, deren Ergebnis in (1), (2) und (3) zusammengefasst ist.

Diese Rechnung wurde also zunächst unter der Annahme durchgeführt, dass Fehler infolge von Luftbläschen vernachlässigt werden dürfen.

Darin bedeuten:

d_s = die Dichte des Salzes,
d_f = die Dichte der Flüssigkeit,
G_s = das Gewicht des Salzes,
G_i = das Gewicht des gesamten Pyknometerinhaltes Toluol + Salz,
V_p = das Volumen des Pyknometers,
V_f = das Volumen der aufgefüllten Flüssigkeit,
V_s = das Volumen des Salzes,
∇ = Differentiationszeichen bezogen auf den Fehler,

so gilt:

$$d_s = \frac{G_s \cdot d_f}{V_p \cdot d_f - G_i + G_s}. \tag{1}$$

Die Grössen G_s, d_f, V_p sind genauer bekannt als G_i, da sie zum Teil durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen (d_f, V_p) ermittelt werden, andererseits alle absolut genauer zu bestimmen sind als G_i; denn in G_i ist der Fehler enthalten, der durch das Füllen und Verschliessen des Pyknometers eingeht. Sobald einmal eine bestimmte Menge Salz eingewogen ist, sind die Fehler in d_s in erster Linie durch den Anteil dieses Fehlers in G_i bestimmt, den wir aus der Reproduzierbarkeit des Verschliessens abschätzen können. Dabei sehen wir also, wie schon erwähnt, zunächst von den vorläufig nicht abzuschätzenden Fehlern von G_i, die durch Luftadsorption bedingt sind, ab. Durch Differentiation nach G_i erhält man:

$$\nabla d_s = \nabla G_i \cdot \frac{G_s}{V_s^2 \cdot d_f} = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{d_s}{d_f} \cdot \nabla G_i. \tag{2}$$

$$\frac{\nabla d_s}{d_s} = \frac{1}{G_s} \cdot \frac{d_s}{d_f} \nabla G_i. \tag{3}$$

In (2) und (3) haben wir eine Formulierung dafür, dass sich der Fehler im Verschliessen auf d_s um so mehr auswirkt, je weniger Salz genommen wird (V_s) und je grösser dessen Dichte ist. Danach würde man einerseits durch grosse Salzmengen und andererseits durch Verwendung von Einbettungsflüssigkeiten hoher Dichte die absolute und relative Genauigkeit der Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode steigern können. Der zweite Faktor dürfte besonders bei spezifisch schweren Salzen eine Rolle spielen; diese kommen ja für keine andere als die Pyknometermethode in Frage. Es liegt auf der Hand, dass man von diesen gewichtsmässig sehr viel Salz braucht, damit V_s gegen V_f nicht zu klein wird. So zeigt sich, dass hier Bedingungen günstig sind, die gerade unter dem Gesichtspunkt der Luftbeseitigung verworfen werden müssen, und welche die Beschaffung grosser Mengen des oft wertvollen Untersuchungsmaterials nach sich ziehen.

Diese Betrachtungen wurden also zunächst in der Annahme durchgeführt, dass es möglich ist, die Okklusion von Luft auszuschliessen.

Die Bestimmung der Dichte des *CsCl* aber zeigt, dass diese Annahme keineswegs gerechtfertigt ist. In der Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der experimentellen Daten gegeben. Die Rubrik „scheinbares Gewicht von Pyknometer + *CsCl* + Toluol“ ist nur eingefügt, um die Reproduzierbarkeit bei wiederholtem Verschliessen zu zeigen. Im übrigen bietet diese Tabelle 1 selber den anschaulichsten Beweis dafür, dass sich die Genauigkeit der Dichtemessung nicht allein unter Einsetzen der Fehler beim Einfüllen errechnen lässt. In Zeile V sind die mit der Beziehung (2) errechneten Fehler angegeben. Dabei ist der experimentelle Fehler, der im Verschliessen des Pyknometers liegt, sogar mit $\nabla G_i = 0{\cdot}001$ sehr gross gewählt. Er wurde dadurch abgeschätzt, dass das Pyknometer (Volum des Pyknometers für Reihe I bis VII: 24·4020 cm³, für Reihe VII: 26·9539 cm³) immer wieder aufgefüllt und im Thermostatenwasser neu verschlossen wurde. Die grösste dabei vorkommende aus II ersichtliche mittlere Abweichung von 0·0009 ist also unter Abrundung auf die dritte Dezimale der Fehlerrechnung zugrunde gelegt. Vergleicht man aber die ge-

Tabelle 1.

Zusammenfassende Tabelle der Dichtebestimmungen am Caesiumchlorid.

	1	2	3	4	5	6	7
	Aus Lösung kristallisiert und nicht pulverisiert		Aus Lösung kristallisiert und pulverisiert				Geschmolzen und pulverisiert
I. Wahres Gewicht des *CsCl* . .	1·6213	3·0445	3·6338	20·0581	16·4615	16·6893	6·6489
II. Scheinbares Gewicht von Pyknometer + *CsCl* + Toluol	22·1702 22·1699 22·1693 22·1693	23·2913 23·2904 23·2903	23·7529 23·7527 23·7526	36·6372 36·6371 36·6371 36·6371	33·8171 33·8166 33·8151 33·8152	33·9972 33·9978 33·9964 33·9980 33·9977 33·9967 33·9976	28·2979 28·2984 28·2971 28·2968 28·2977 28·2976 28·2976
Mittelwert:	22·1697	23·2907	23·7527	36·6371	33·8160	33·9973	28·2976
± Einfüllfehler (mittlere Abweichung v. Mittel):	± 0·0004	± 0·0004	± 0·0001	± 0·00003	± 0·0009	± 0·0005	± 0·0004
III. Wahres Gewicht von *CsCl* + Toluol	22·1939	23·3151	23·7776	36·6597	33·8392	34·0201	28·3242
IV. Volumen des Salzes in cm³ .	0·4111	0·7634	0·9112	5·0420	4·1368	4·1917	1·6771
V. Dichte des *CsCl*	3·943	3·9882	3·9877	3·9782	3·9795	3·9816	3·9645
± Einfl. d. grössten u. II mit ± 0·001 beob. Einfüllfehlers .	± 0·011	± 0·0061	± 0·0051	± 0·0009	± 0·0011	± 0·0011	± 0·0028
VI. Abweichung vom wahrscheinlichsten Wert.	− 0·039	+ 0·0002	− 0·0003	− 0·0098	− 0·0085	− 0·0064	− 0·0235

fundenen Dichtewerte in V untereinander, so schwanken sie um viel grössere Beträge (vgl. dazu Zeile VI) als es die in V stehenden Fehlergrenzen zulassen. Daraus folgt eben, dass noch Fehler ganz anderer Grössenordnung in den Wert d_s eingehen müssen. Nehmen wir einmal aus Gründen, die durch die weiteren Ausführungen gestützt waren, den zweiten und dritten Wert mit $d_s = 3{\cdot}988$ als den wahrscheinlichsten an, so sehen wir, dass mit Ausnahme der ersten Bestimmung, bei der noch mangelnde experimentelle Übung zu berücksichtigen ist, gerade die aus den grossen Salzportionen gleicher Vorbehandlung gewonnenen Werte 4, 5 und 6 deutlich kleiner sind, und zwar um das Zehnfache ihres Einfüllfehlers. Demgegenüber kommt die Vorbehandlung des Salzes (Pulverisieren) in den bezüglich der Einwaage vergleichbaren Versuchen 2 und 3 in den Dichtewerten nicht zum Ausdruck. Hier wird die berechnete Fehlergrenze von den experimentellen Abweichungen nicht überschritten, auch wenn man mit der unter II angegebenen, auf die einzelnen Messreihen bezogenen Reproduzierbarkeit des Verschliessens rechnet.

Ein Unterschied, der die theoretische Fehlergrenze wieder bei weitem überschreitet, besteht allerdings zwischen den Werten 2 und 3 gegenüber 7. Das in diesem letzten Versuch benutzte Salz war nicht aus Lösung kristallisiert sondern geschmolzen worden. Der Dichtewert ist niedriger. SPANGENBERG[1]) weist darauf hin, dass Schmelzstücke unter dem Mikroskop häufig feine Spalten und Risse zeigen, welche vom Abkühlungsprozess herrühren. So würde also dieser kleinere Dichtewert wieder seine Erklärung in der Annahme okkludierter Luft finden.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Dichtewerte, die noch für eine formale Mittelwertsbildung in Frage kommen, wenn man wegen der genannten Gesichtspunkte die Messungen 1 und 7 nicht

Tabelle 2.

Eingewogene Salzmenge in g	Dichte	
3·0	3·988	3·988
3·6	3·988	
16·5	3·980	3·980
16·7	3·982	
20·1	3·978	

1) K. SPANGENBERG, Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide (Z. Krist. 57, 494. 1922).

mitberücksichtigt. Aus ihr geht hervor, dass eine Abweichung von 2‰ auftreten kann, die also nach dem vorstehenden auf die Okklusion von Luft bei Verwendung einer grossen Salzmenge (Füllung des Pyknometers bis fast zur Hälfte) zurückzuführen sein dürfte.

Eine an unserem *CsCl*-Präparat auf röntgenographischem Wege durchgeführte Dichtebestimmung von J. Oftedal, E. Broch und A. Pabst im Institut von Prof. Goldschmidt liefert den Dichtewert

$$d_s = 3{\cdot}990 \pm 0{\cdot}011$$ [1].

Dieser Wert ist innerhalb der beiderseitigen Versuchsfehlergrenze mit den von uns gewonnenen Daten in Übereinstimmung.

Zum Vergleich seien noch einige in der Literatur angegebene Dichtewerte genannt:

Sprockhoff[2]	3·994[2]	(Pyknometermethode),
Setterberg[3]	3·992[3]	(Methode nicht bekannt),
Richards[4]	3·972	(Pyknometermethode),
Baxter und Wallace	3·974	(Pyknometermethode),
Davey	3·97	(röntgenographisch).

Unter Berücksichtigung unserer und der anderen Messungen halten wir den Wert $d_s = 3{\cdot}988 \pm 0{\cdot}004$ für den wahrscheinlichsten. Es ist bemerkenswert, dass die von Richards sowohl wie auch von Baxter und Wallace mit der Pyknometermethode erhaltenen Werte die kleinsten sind.

Auch für die anderen Alkalihalogenide findet man auf Grund der bisher vorliegenden Bestimmungen einerseits nach der Pyknometermethode, andererseits nach anderen Verfahren im wesentlichen das gleiche.

Insbesondere bestärkt eine kritische Betrachtung der von Baxter bis in die dritte Dezimale angegebenen Dichtewerte durchaus die Auffassung, dass bei der Pyknometermethode die Werte um mehrere Promille zu klein ausfallen können. Zwar scheint es, als ob da, wo von Baxter die Reproduzierbarkeit der Werte angegeben wurde, wie z. B.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **3**, 209. 1929. Wir geben die Fehlergrenze an, die aus der Genauigkeit folgt, welche die genannten Autoren den röntgenographischen Bestimmungen des Elementarabstands erteilen, und nicht die von ihnen auf Grund der Reproduzierbarkeit zweier Beobachtungsreihen geschätzten Fehler. [2]) Sprockhoff, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **18**, 120. 1903. [3]) Setterberg, Oefvers. Stockh. K. Vet. Akad. Förh. (6) **39**, 23. 1882. [4]) Th. W. Richards, Z. anorg. Ch. **34**, 353. 1903.

im Falle des *NaCl* den Versuchsresultaten wegen ihrer Übereinstimmung auf Zehntel Promille eine hohe Genauigkeit zuzuschreiben wäre (vgl. aber die viel schlechtere Übereinstimmung bei dem infolge seiner Hygroskopizität schwieriger zu handhabenden *NaJ*). Aber gegenüber anderen Autoren, die mit der Schwebemethode arbeiteten, sind seine Werte mitunter um mehr als 1‰ zu klein, wie die folgende Gegenüberstellung beweist.

Tabelle 3.

Salz	Wert von Baxter u. Wallace	Andere Werte	Autoren	Methode
NaCl .	2·161	2·167	Spangenberg[1]	Schwebemethode
		2·167	Barth u. Lunde[2]	Röntgenograph.
KCl . .	1·987	1·989	Spangenberg[1]	Schwebemethode
		1·989	Retgers	„
		1·9890	diese Arbeit[3]	„
KBr . .	2·749	2·750	Spangenberg[1]	„
KJ . .	3·123	3·129	„	„
RbCl .	2·789	2·803	„	„
		2·8031	diese Arbeit	„
		2·806	Sprockhoff[4]	„

Ausser am *CsCl* haben wir nach der Pyknometermethode Versuche auch am *RbCl* durchgeführt, wobei die Reproduzierbarkeit noch schlechter war. Unsere Erfahrungen und die Folgerungen, die andere Autoren (Retgers und Spangenberg) gezogen haben, sowie endlich der allgemeine Eindruck, den man bei der Betrachtung der Literaturwerte (Tabelle 3) gewinnt, veranlassten uns, die Pyknometerbestimmung als wenig zuverlässig aufzugeben. Es kommt noch hinzu, dass die sorgfältige Durchführung dieser Methodik eine sehr lange Zeit beansprucht.

B. Dichtebestimmung nach der Schwebemethode.

Bei der Schwebemethode verwendet man gewöhnlich Kristalle von 0·1 bis 2 mm Grösse, die man unter dem Mikroskop sorgfältig auf Abwesenheit von Einschlüssen untersuchen kann. Wenn sich eine Veränderung der Kristalle in der Schwebeflüssigkeit (siehe später) verhindern lässt und man für Abwesenheit von Luftbläschen sorgt,

[1]) Vgl. wie sich dieser Autor zu dieser Frage äussert (Z. Krist. 57, 497. 1922). [2]) Berechnet aus dem röntgenographischen Wert $a = 5{\cdot}626$. Vgl. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, Anhang, S. 142. [3]) Vgl. S. 200. [4]) Sprockhoff, N. Jb. Min. 18, 117. 1904.

ist die Genauigkeit dieser Methode vor allem von der mangelnden Sicherheit abhängig, mit der der Schwebezustand festgestellt werden kann. RETGERS gibt an, dass sich die Genauigkeit der betreffenden Messungen deswegen nicht weiter als bis in die dritte Dezimale des Dichtewertes steigern lässt. Sehr viele Experimente zeigten jedoch, dass sich unter den eingehaltenen Bedingungen der Temperaturkonstanz von $\pm {}^{2}/_{100}{}^{\circ}$ und bei Verhinderung einer oft von Konzentrationsänderungen begleiteten Verdunstung des Einbettungsgemisches das Schweben ganz eindeutig viel genauer feststellen lässt; so dass die Dichtewerte nach unserem Verfahren, soweit es sich um Kristalle handelt, deren Zusammensetzung genau definiert ist und die insbesondere nicht hygroskopisch sind, bis in die vierte Dezimale angegeben werden können.

Dazu haben wir eine im Thermostat befindliche Vorrichtung benutzt (siehe Fig. 1), in der die Beobachtung des Schwebens und alle weiteren Operationen durchgeführt werden können.

Ein zylindrisches Gefäss *A* von etwa 60 cm³ Inhalt dient zur Aufnahme des Flüssigkeitsgemisches, in welchem die Kristalle zum Schweben gebracht werden sollen; durch den Tubus *t* erfolgt die Zugabe der Bestandteile der Schwebeflüssigkeit. Die Durchmischung erfolgt mittels gut getrockneter Luft, die aus den Röhren *b* und *c* perlt. Dabei ist insbesondere die Durchleitung von Luft auch durch *c*, und zwar gleich von Anfang an, wichtig, damit sich nicht in *c* undurchgemischte Flüssigkeitsanteile ansammeln, die beim späteren Hinüberdrücken mit ins Pyknometer gelangen würden. Das Pyknometer *B* (Volumen: $10\cdot1649 \pm 0\cdot0005$ cm³), das durch einen Schliff *s* mit *c* verbunden wird, ist ein etwas abgeändertes SPRENGEL-OSTWALDsches Pyknometer. Es besitzt zwei kleine, sehr gut eingeschliffene Hähne, die mit einem Hauch von „zähem" RAMSAY-Fett überzogen werden. Das RAMSAY-Fett wurde zuerst mit wenig Toluol zur Entfernung leicht löslicher Anteile behandelt. Damit liess sich auch bei Toluolfüllung Gewichtskonstanz auf einige Zehntel Milligramm erzielen. Später erreichten wir gute Konstanz beim Wägen und einwandfreien Verschluss des Hahnes auch mit Glycerin + Arabinose bzw. Glycerin + Dextrin.

Schweben die Kristalle, dann wird die Luftzufuhr in *c* durch Schliessen des Hahnes *d* unterbrochen, dann werden die beiden Hähne des Pyknometers geöffnet, der Tubus *t* mit einem Gummistopfen ver-

schlossen und das Flüssigkeitsgemisch mit Luft, die nur durch *b* langsam nachströmt, in das Pyknometer hinübergedrückt. Im Rohr *c* befindet sich oben etwas Watte oder Glaswolle, damit nicht Kristalle, die die Kapillare verstopfen würden, mit ins Pyknometer gelangen. Ist das Pyknometer gefüllt, so wird der Hahn h_1 geschlossen und gleichzeitig die Luftzufuhr abgestellt. Nachdem auch der andere Hahn h_2 verschlossen ist, entfernt man die in den Ansatzstücken des Pyknometers befindliche Flüssigkeit sorgfältig durch Filtrier-

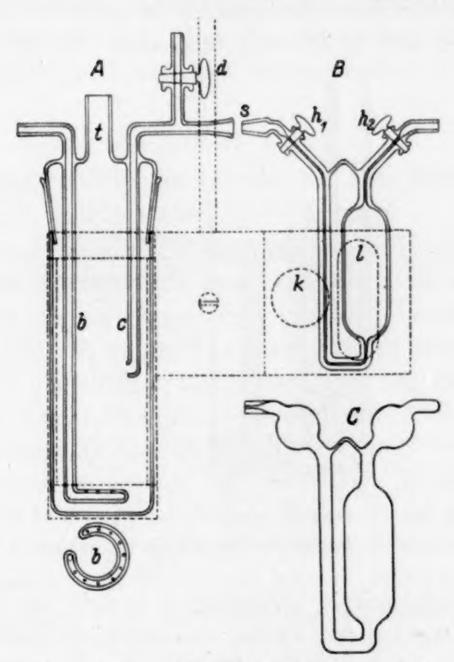


Fig. 1. Schwebegefäss und Pyknometer.

papier. Dies wird noch im Thermostaten ausgeführt, da beim Herausnehmen durch Unterdruck infolge Abkühlung etwa vorhandene Flüssigkeit wieder zurückgesaugt werden könnte. Der elektrisch geheizte Thermostat, in dem sich das Ganze befindet, ermöglicht, die Temperatur leicht auf $^2/_{200}°$ konstant zu halten. Die Vorrichtung zur Befestigung ist in Fig. 1 bei *A* und *B* gestrichelt dargestellt. Darin bedeuten *k* und *l* Aussparungen im Metall, um das Thermostatenwasser besser zum Pyknometer hineintreten zu lassen. Fig. 2 zeigt schematisch, wie die ganze Vorrichtung unter Wasser angebracht ist.

Da sich alles im Thermostatenwasser befindet, muss das Schweben der Kristalle mit Hilfe eines Spiegels von oben beobachtet werden; dazu ist noch eine besondere Beleuchtungsvorrichtung (*B* in Fig. 2) hinter dem Schwebegefäss angebracht.

Da für diese Methode nur wenig Material erforderlich ist, kann man die Kristalle, wie schon erwähnt, sorgfältig aussuchen. Dann werden die Kristalle zuerst durch Schweben in einem Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte ungefähr der Kristalldichte entspricht, fraktioniert und die leichteren von vornherein entfernt. Von den übrigen Kristallen lassen sich unter dem Mikroskop für die Dichtemessung

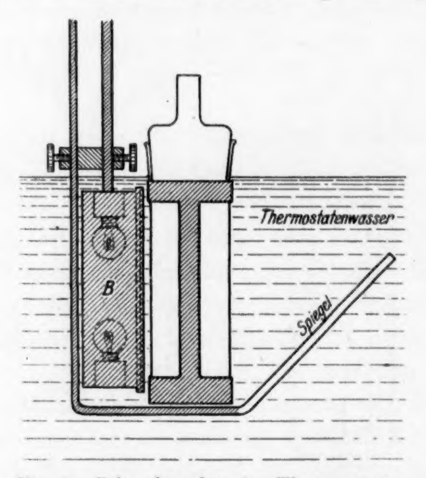


Fig. 2. Schwebegefäss im Thermostaten.

meist ganz einschlussfreie aussuchen. Soweit es sich um Spaltstücke handelt, werden nur solche verwendet, die beim Spalten nicht brüchige und unregelmässige Oberflächen erhalten haben, weil dadurch leicht Luftbläschen festgehalten werden. Alle Kriställchen werden vor der Messung zwecks oberflächlicher Reinigung mittels Pinzetten, zuerst in 50%igen Alkohol, darauf kurze Zeit in absoluten Alkohol getaucht, danach in getrocknetem Äther abgespült und sofort in das Acetylentetrabromid-Toluolgemisch gebracht. Auf diese Weise kann am besten auch bei hygroskopischen Kristallen Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Um etwa anhaftende Luft zu verdrängen und die Kristalle gut zu benetzen, wird hierauf die Schwebeflüssigkeit mit den Kristallen in einem Exsiccator stark evakuiert und einige Zeit aufkochen gelassen.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die in Tabelle 4 zur Beurteilung der Methodik genau wiedergegebenen Daten der Dichtebestimmung an *KCl*[1]) gewonnen wurden. Nach dem gleichen Verfahren wurden dann die Dichtebestimmungen aller nach dieser Methode untersuchten Kristalle vorgenommen.

Es wurden jedesmal zwei verschiedene Portionen sorgfältig unter dem Mikroskop ausgesuchter Kristalle oder Spaltstücke verwendet und die Dichtebestimmungen dann als richtig angesehen, wenn wenigstens drei von den Kriställchen gleichzeitig schwebten und keine mehr am Boden lagen. Vor der Einstellung des Schwebens, das über etwa 5 Minuten beobachtet wurde, stellten wir meist ausserdem fest:

die Dichten dieser Flüssigkeiten

1. bei geringer Tendenz der Kriställchen zum Steigen und
2. bei geringer Tendenz zum Sinken.

Wenn die unter diesen Bedingungen im Pyknometer festgestellten Dichten der Schwebeflüssigkeit voneinander um nicht mehr als 0·0004 abwichen, wurden sie als oberer und unterer Grenzwert angesehen. Danach erst wurde, wenn die Grenzwerte nicht schon auf wenige Zehntel Promille übereinstimmten, das Schweben möglichst genau herbeizuführen versucht und der Dichtewert dieser für das Schweben günstigsten Mischung Toluol + Acetylentetrabromid bestimmt.

Mitunter erwies es sich als sehr schwierig, die Kristalle gerade zum Schweben zu bringen. In solchen Fällen haben wir uns mit der Mittelung der Grenzwerte begnügt. War andererseits bei Wiederholungsbestimmungen das Schweben gerade erreicht worden, dann wurde auf die anderen zwei Bestimmungen verzichtet.

Tabelle 4.
Dichtebestimmung nach der Schwebemethode am *KCl*.

Portion	Beobachtung	Auf Vakuum reduziertes Gewicht der Pyknometerfüllung	Dichte	
I	1. $\uparrow$	20·3009	1·9913	
	2. $\downarrow$	20·2610	1·9874	
	3. $\leftrightarrow$	20·2800		1·9893
II	4. $\leftrightarrow$	20·2743		1·9887

[1]) Gewonnen durch Schmelzen und Abkühlen.

Die Wägungen des Pyknometers können auf einer analytischen Waage normaler Empfindlichkeit unter Benutzung eines Gegengewichtes ausgeführt werden. Die Genauigkeit der Dichtemessung durch Schweben hängt, da die Ungenauigkeit im Volumenwert des Pyknometers mit $0{\cdot}05^0/_{00}$ anzugeben ist, allein von der Reproduzierbarkeit der durch Wägung erhaltenen Werte für das Gewicht der Pyknometerfüllung ab, innerhalb derer das Schweben eingegrenzt werden kann.

Das zeigt am besten Tabelle 4, in der durch die folgenden Zeichen das Ergebnis der Beobachtung abgekürzt dargestellt wird:

$\uparrow$ Kristalle zeigen geringe Tendenz zum Steigen,
$\downarrow$ geringe Tendenz zum Sinken,
$\leftrightarrow$ Kristalle schweben.

Daraus ergibt sich ein Mittelwert für KCl von

$$d_{25^0} \doteq 1{\cdot}9890 \pm 0{\cdot}0003,$$

der mit den Werten anderer Autoren (Schwebemethode!) innerhalb der von ihnen angegebenen Genauigkeit (Tabelle 3) übereinstimmt.

Die Abweichung der beiden Werte, bei denen ein Schweben festgestellt werden konnte, beträgt also hier etwa $^3/_{10}{}^0/_{00}$.

Dass sich eine ebenso befriedigende Reproduzierbarkeit der Messungen nach dieser Methode in praxi auch bei der Dichtemessung von Salzen erzielen lässt, die bezüglich der Definition ihrer chemischen Zusammensetzung (Hygroskopizität oder Neigung zur Verwitterung) nicht dieselbe Sicherheit gewährleisten, wie gerade KCl, kann aus der folgenden Tabelle 5 entnommen werden. In dieser Tabelle sind die Einzeldichtewerte sämtlicher Salze, die wir nach der Schwebemethode untersucht haben, unter gleichzeitiger Angabe des Beobachtungsergebnisses während des Schwebeversuches (Spalte III) in der Art wie in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus Spalte V ist zu entnehmen, dass wir eine Übereinstimmung der Dichtewerte, bei Verwendung verschiedener Kristalle und verschiedener unabhängig voneinander zusammengesetzter Schwebeflüssigkeitsmischungen dennoch in den meisten Fällen auf wenige Zehntel Promille (im Mittel $0{\cdot}2^0/_{00}$) erzielen konnten.

Einige Bemerkungen sind noch über das KF, $RbCl$ und $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ zu machen. Beim KF konnten wir zwar den Mittelwert aus gut reproduzierbaren Einzelbestimmungen der Dichte bei Verwendung verschiedener Kriställchen bilden, es ergab aber

die dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. V. M. Goldschmidt in seinem Laboratorium von E. Broch, J. Oftedal und A. Pabst[1]) an dem von uns eingesandten KF-Präparat ausgeführte röntgenographische Bestimmung eine Gitterkonstante von 5·333 Å, woraus sich die Dichte zu 2·5283 ± 0·006 errechnet. Dieser Wert zeigt eine Abweichung von mindestens 0·017 gegenüber dem von uns mit der Schwebemethode gefundenen Wert. Worauf diese grosse Diskrepanz[2]), die bei Berücksichtigung der röntgenographischen Fehlergrenze mindestens 0·6 % beträgt, zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden. Da KF sehr hygroskopisch und reaktionsfähig ist, scheint es nicht ganz ausgeschlossen zu sein, dass sich oberflächlich eine leichtere Schicht gebildet haben könnte, obwohl wir das für wenig wahrscheinlich halten, da die Kristalle in der Schwebeflüssigkeit vollkommen klar erschienen während Hydratisierung sich stets durch Trübung bemerkbar macht.

Dass im Falle des $RbCl$ die Übereinstimmung der einzelnen nach der Schwebemethode von uns erhaltenen Dichtewerte untereinander keine ebenso gute wie in anderen Fällen ist, erklärt sich daraus, dass für die Portion I Spaltstücke aus der erstarrten Schmelze, für die Portion II dagegen ein aus Lösung kristallisiertes Salz verwendet wurde. Da sich in diesem Falle unter dem Mikroskop[3]) die Schmelzstücke als homogener und gleichmässiger erwiesen hatten, wurde für die Mittelwertsbildung dem Dichtewert der Portion I das doppelte Gewicht erteilt.

Das $Ba(ClO_4)_2 . 3H_2O$ ist ein ausserordentlich hygroskopischer Körper, dessen Handhabung bei der experimentellen Durchführung der Dichtebestimmung die grössten Schwierigkeiten bereitete; es ist daher nicht verwunderlich, dass die Reproduzierbarkeit bei diesem Salz hinter derjenigen der anderen Salze zurücksteht.

C. Dichtebestimmung nach der Auftriebsmethode.

Für die Dichtebestimmung von Stoffen mit einem spez. Gewicht über 3 kommt leider die Schwebemethode nicht in Betracht[4]). Man ist auf die Bestimmung des Auftriebes der zu untersuchenden Körper

---

[1]) E. Broch, J. Oftedal und A. Pabst, loc. cit. [2]) Vgl. auch den viel niedrigeren Wert von Spangenberg (Tabelle 5) und Fussnote 1 auf S. 202. [3]) In anderen Fällen haben wir Kristalle, die sich unter dem Mikroskop nicht völlig einwandfrei erwiesen, für die Dichtebestimmung nicht verwendet. [4]) Die sogenannte kombinierte Schwebemethode (vgl. J. W. Retgers, Z. physikal. Ch. 3, 289, sowie 4, 189. 1899) ist bei Untersuchung vieler kleiner Kriställchen nicht durchführbar.

Tabelle 5.

Zusammenfassende Tabelle der Dichtebestimmungen nach der Schwebemethode.

I	II	III	IV			V	VI
Salz	Portion	Beobachtung	Dichtewerte: Einzelwerte		Dichtewerte: Mittelwert ± mittl. Abweich. vom Mittel	Literaturwerte (Wert und Methode)	Autor
KF	I	1. ↑	2·5077			2·490 (Schwebem.)[1]	SPANGENBERG
		2. ↓	2·5041			2·5283 (Röntgenograph.)[2]	
		3. ←→		2·5052	2·5050 ± 0·0004		
	II	1. ↑	2·5056	2·5049			
		2. ↓	2·5042				
RbCl	I	1. ↑	2·8053			2·803 (Schwebem.)[1]	SPANGENBERG
		2. ↓	2·8009			2·806 (Schwebem.)[3]	SPROCKHOFF
		3. ←→		2·8037	2·8032 ± 0·0010 (vgl. S. 201)	2·798 (Pyknom.)[4]	BAXTER u. WALLACE
	II	1. ↑	2·8025	2·8022			
		2. ↓	2·8019				
$SrCl_2 . 2 H_2O$ . . .	I	1. ↑	2·6735				
		2. ↓	2·6697				
		3. ←→		2·6708	2·6708 ± 0·0001	—	
	II	3. ←→		2·6707			

$SrCl_2 . 6\, H_2O$ . .	I	1. ↑	1·9690			1·961 (Auftrieb)[5]	Eppler
		2. ↓	1·9648				
		3. ⟷		1·9663	1·9663 ± 0·0001		
	II	3. ⟷		1·9662			
$NaClO_4$.	I	1. ↑	2·5007			2·500 (Röntgenograph.)[6]	Zachariasen
		2. ↓	2.4971				
		3. ⟷		2·4999	2·4994 ± 0·0005		
	II	3. ⟷		2·4989			
$KClO_4$	I	1. ↑	2·5308	2·5298		2·524 (Pyknom.)[7]	Muthmann
		2. ↓	2·5288		2·5298 ± 0·0007	2·525 (Schwebem.)[8]	Barker
	II	1. ↑	2·5302	2·5298			
		2. ↓	2·5293				
NH_4ClO_4.	I	1. ↑	1·9520			1·952 (Schwebem.)[8]	Barker
		2. ↓	1·9515				
		3. ⟷		1·9518	1·9518 ± 0·0001		
	II	3. ⟷		1·9517			
$Ba(ClO_4)_2 . 3\, H_2O$	I	1. ↑	2·9136			—	—
		2. ↓	2·9100				
		3. ⟷		2·9124			
	II	1. ↑	2·9114		2·9114 ± 0·0010		
		2. ↓	2·9076				
		3. ⟷		2·9104			

[1]) Nach Spangenbergs Ansicht zu niedrig infolge Bildung doppelbrechender Produkte in der Schwebeflüssigkeit (Methylenjodid). [2]) Vgl. S. 201. [3]) Sprockhoff, N. Jb. Min. **18**, 117. 1904. [4]) Baxter und Wallace, loc. cit. [5]) Eppler, Z. Krist. **30**, 129. 1899. [6]) Herr W. Zachariasen hat für seine Sturkturuntersuchung des $NaClO_4$ unser an Herrn Prof. V. M. Goldschmidt übersandtes Präparat benutzt (vgl. Z. Krist. **73**, 144. 1930). [7]) W. Muthmann, Z. Krist. **22**, 543. 1894. [8]) Th. V. Barker, Z. Krist. **43**, 534. 1907.

in einer Flüssigkeit bekannter Dichte angewiesen. Wir wollten uns, da es uns auf die Ausarbeitung eines Verfahrens für möglichst schnelle Durchführung der Bestimmungsreihen ankam, mit der Verwendung der im Gebrauch so einfachen und handlichen Federwaage begnügen. Im folgenden wird gezeigt, dass eine solche Federwaage bei Wahl der geeigneten Empfindlichkeit und eines zweckmässigen Messbereichs die Dichtemessungen mit einer Genauigkeit auszuführen gestattet, die zwar nicht an die der Schwebemethode herankommt, aber nur wenig hinter ihr zurückbleibt, jedenfalls die der Pyknometermethode übertrifft.

Verwendet wurde dazu eine Torsionswaage von Hartmann & Braun[1]) mit einem Messbereich bis 500 mg bei unterdrückten Anfangswerten (Hauptmessbereich 250 bis 500 mg). Die Waage wurde mit dem geeichten Gewichtssatz kontrolliert; die aufgestellte Eichkurve ergab aber über den ganzen Messbereich hin keine Abweichung, welche die Ablesegenauigkeit (0·5 mg = 1 Skalenteil) überschritten hätte. Empfindlichere Federwaagen als die hier gewählte lassen, wie eine spätere Überlegung (vgl. S. 190) zeigt, keineswegs genauere Dichtebestimmungen zu.

Aus dem mittels der Torsionswaage bestimmten Auftrieb des Salzes in einer Flüssigkeit bekannter Dichte, in der es sich nicht löst, und dem wahren Gewicht des Salzes, lässt sich die Dichte berechnen.

Wählt man die Bezeichnungen wieder wie früher (S. 206) und nennt noch K das Gewicht der Kristalle unter der Flüssigkeit von der Dichte d_f, so ergibt sich nach dem archimedischen Prinzip:

$$d_s = \frac{G_s}{G_s - K} \cdot d_f. \tag{4}$$

Von den Grössen dieser Gleichung ist K am ungenauesten zu bestimmen, weil das Salz unter Toluol mit der Torsionswaage gewogen wird, die eine schärfere Bestimmung als auf 0·1 mg (vgl. S. 206) nicht gestattet. Die Fehler im Resultat von d_s sind daher in erster Linie durch Fehler in K bestimmt. Differentiation nach K liefert wieder:

$$\nabla d_s = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{d_s}{d_f} \cdot \nabla K. \tag{5}$$

bzw.

$$\frac{\nabla d_s}{d_s} = \frac{1}{G_s} \cdot \frac{d_s}{d_f} \cdot \nabla K. \tag{6}$$

[1]) Bei den Vorversuchen wurde eine Waage benutzt, die die Firma F. und M. Lautenschläger, München, leihweise zur Verfügung stellte. Dafür sei ihr auch an dieser Stelle nochmals bestens gedankt.

d. h. je grösser das Volumen V_s, also auch die angewandte Salzmenge, desto kleiner wird der absolute Fehler in d_s und je grösser das Gewicht der Salzmenge, desto kleiner der relative Fehler in d_s. Da bei den Torsionswaagen von Hartmann & Braun bei verschiedenem Messbereich die ganze Skala stets dieselbe Grösse besitzt (gleicher Winkel bei Vollausschlag), nimmt die Entfernung zweier Teilstriche von gleichem Gewichtsintervall mit grösserem Messbereich der Waage ab, d. h. der Ablesefehler in Gramm ist dem Messbereich proportional. So wäre es also bei einer der Belastungsgrenze der Waage nahekommenden Salzmenge ganz gleichgültig, ob man eine empfindlichere oder eine weniger empfindliche Waage verwendet, denn auf der empfindlicheren Waage mit dem kleineren Messbereich, bei der für $\sqrt{K}$ in der Gleichung (5) eine kleinere Grösse einzusetzen ist, muss man ja auch V_s proportional kleiner wählen. Dennoch ist die Federwaage mit grösserem Messbereich und kleinerer absoluter Ablesegenauigkeit vorzuziehen, weil man eine empfindlichere Federwaage nicht mehr mit den gewöhnlichen kalibrierten Gewichten durcheichen kann. Auch ist es ein Vorteil, die Salzmenge grösser zu wählen, weil eine zu kleine Einwaage G_s nicht mehr mit der gleichen Genauigkeit, selbst auf einer Pregl-Kuhlmannschen Mikrowaage, abgewogen werden kann. Es empfiehlt sich deshalb, eine Waage mit nicht zu kleinem Messbereich zu verwenden. Die verwendete Federwaage von 500 mg Messbereich (zweimal 250 mg) erwies sich als die geeignetste. weil sie mit dem Gewichtssatz noch gut durchzueichen war, andererseits aber auch nicht mehr Salz bis zur Vollbelastung erforderte (für eine Messung 0·5 g), als sich auf der Pregl-Kuhlmannschen Mikrowaage unter Benutzung kleiner Wägegläschen noch mit einer Genauigkeit von 0·1‰ abwiegen liess. Weiterhin ist die Menge der für die Wägung notwendigen Kriställchen (Grösse 0·5 bis 3 mm) noch so klein, dass es möglich ist, die einzelnen Kristalle ohne erheblichen Zeitaufwand unter dem Mikroskop auszusuchen, wie es auch bei der Schwebemethode durchgeführt wurde.

Die Genauigkeit in d_s wird auch hier beeinflusst durch das Verhältnis der Dichte des Salzes zur Dichte der Auftriebsflüssigkeit. Je grösser dieses Dichteverhältnis, desto grösser der relative und absolute Fehler in d_s. Bei diesen Messungen wurde Toluol als Auftriebsflüssigkeit verwendet; bei Anwendung einer schwereren, leicht beweglichen Flüssigkeit könnte also die erreichte Genauigkeit noch erhöht werden; ebenso natürlich, wenn man die Auftriebsbestimmung an Stelle der

Torsionswaage mit der PREGL-KUHLMANNschen Waage ausgeführt hätte, was aber wegen des dazu erforderlichen experimentellen Aufwandes unterlassen wurde.

Die theoretisch zu erreichende Genauigkeit bei dieser Methode ergibt sich also unter den hier gewählten Bedingungen aus folgendem: Bei der verwendeten Waage entspricht ein Skalenteil 0·5 mg. Ein Fünftel Skalenteil kann noch gut geschätzt werden. ∇K ist, da sich die Wägungen innerhalb der Ablesegenauigkeit der Waage reproduzieren liessen, also sicher nicht grösser als $\pm 0{\cdot}0001$ g. Nehmen wir für die Dichte der zu messenden Salze im Mittel 3·5, so ergibt sich bei einer Salzmenge von $G_s = 0{\cdot}5$ g und der Dichte des Toluols $d_f = 0{\cdot}85$

$$\frac{\Delta d_s}{d_s} = \pm 0{\cdot}0001 \cdot \frac{3{\cdot}5}{0{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}85} = \pm 0{\cdot}0008.$$

Wir kommen also mit dieser Methode im Dichtewert auf eine Fehlergrenze von etwa $1^0/_{00}$.

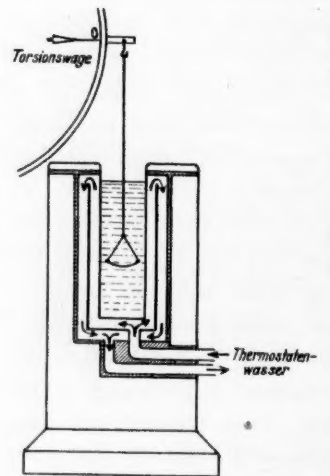


Fig. 3. Auftriebsmethode zur Dichtebestimmung.

Bei der experimentellen Ausführung wird in folgender Weise vorgegangen:

1. Die Kristalle werden sorgfältig ausgesucht und in ein kleines Wägegläschen gegeben.

2. Die Kristalle werden gut getrocknet und dann auf der Mikrowaage gewogen.

3. Zur Auftriebsbestimmung werden diese Kristalle unter Rückwägung des Gläschens in das zur Torsionswaage gehörige Aluminiumschälchen (Fig. 3), das an einem dünnen Platinfaden befestigt ist, gegeben.

4. Schälchen und Kristalle werden sofort unter eine Teilportion des für die Auftriebsbestimmung gereinigten, trockenen Toluols gebracht. Diese Portion Toluol lässt man im Vakuum eine Zeitlang aufkochen, um die an den Kristallen haftenden Bläschen zu entfernen.

5. Jetzt erst kommt das mit den Kristallen gefüllte Schälchen in die Toluolportion, die für die Auftriebsbestimmung abgefüllt ist und wird an den Waagebalken der Torsionswaage gehängt.

Das sorgfältig gereinigte trockene Toluol von genau bekannter Dichte geben wir zum Zweck der Auftriebsbestimmung in ein dreiwandiges Metallgefäss, das nach aussen gut wärmeisoliert ist (Fig. 3) und zwar durch einen mit Paraffin getränkten Filz und ausserdem noch dadurch, dass es fest in einem dicken Holzklotz eingebaut ist. In wärmeisolierter Zuleitung wurde ein rascher Wasserstrom von 25° C aus dem Thermostaten durch das Gefäss gepumpt. Die Wasserführung in dem Metallgefäss ist so gehalten, dass sich kein toter Raum bildet, in dem sich Wasser stauen könnte. Die Nachprüfung ergab, dass sich die Auftriebsflüssigkeit innerhalb der Temperaturkonstanz von ±0·02° des Thermostaten auf 25·00° einstellt. Es wurde auch geprüft, ob ein Sinken des Flüssigkeitsspiegels durch Verdampfung während der Dauer des Versuchs etwas an der Einstellung der Waage ändert. Der Platinfaden war so dünn (0·05 mm), dass, wie eine einfache Rechnung zeigt[1]), sogar bei Senkung der Oberfläche um 1 cm im neuen Auftrieb keine merkliche Änderung zu erwarten ist; eine solche konnte auch nicht festgestellt werden. Bei der Verwendung eines Platinfadens in Toluol konnte auch keine Beeinträchtigung der Reproduzierbarkeit der Wägung durch Kapillarwirkung beobachtet werden.

Mit jeder Kristallportion wurden fünf Einstellungen der Torsionswaage abgelesen und vor jeder Füllung des Schälchens mit neuen Kristallen der Nullpunkt (Einstellung der Torsionswaage mit dem leeren Schälchen) genau festgelegt. Die Schnelligkeit der Messungen gestattet, fünf Dichtebestimmungen mit verschiedenen Kristallen eines Salzes an einem halben Tage auszuführen.

Folgende Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung unserer nach der Auftriebsmethode gewonnenen Dichtewerte.

Literaturwerte: Beim BaF_2 ergab eine an demselben Präparat im Goldschmidtschen Laboratorium ausgeführte röntgenometrische Bestimmung[2]) einen Dichtewert von 4·984±0·007, also innerhalb der Versuchsfehler vollkommene Übereinstimmung.

Für $SrCl_2$ fand Holstamm $d_s = 3{\cdot}098$ [Pyknometermethode][3]).

[1]) Für 1 cm Eintauchtiefe beträgt der Auftrieb des Platinfadens 0·017 mg. Da während der Dauer des Versuchs der Flüssigkeitsspiegel sich höchstens um 0·5 cm ändert (durch Verdunsten), ist der Fehler, der dadurch hereinkommt, höchstens 0·009 mg, die Ablesegenauigkeit der Torsionswaage dagegen ist 0·1 mg. [2]) Vgl. S. 194, Anm. 1. [3]) A. Holstamm, in Maschinenschrift vorliegende Dissertation, München 1925.

Tabelle 6.
Nach der Auftriebsmethode bestimmte Dichten bei 25° C.

Salz	Wahres Gewicht G_s	Gewicht unter Toluol K	Dichtewerte	
			Einzelwerte	Mittel und mittlere Abweichung vom Mittel
BaF_2-Spaltstücke aus dem Schmelzfluss	0·40440	0·3332	4·876	4·893 ± 0·008
	0·44106	0·3638	4·892	
	0·41579	0·3431	4·902	
	0·46088	0·3805	4·892	
	0·44189	0·3647	4·903	
$SrCl_2$-Schmelzstücke	0·51764	0·3739	3·088	3·085 ± 0·006
	0·49929	0·3600	3·074	
	0·51450	0·3715	3·086	
	0·49450	0·3566	3·075	
	0·51565	0·3725	3·089	
$BaCl_2$-Schmelzstücke	0·39836	0·3116	3·918	3·917 ± 0·002
	0·51671	0·4037	3·919	
	0·50646	0·3956	3·917	
	0·52775	0·4121	3·911	
	0·49771	0·3887	3·915	
$BaCl_2 . 2H_2O$ aus Lösung kristallisiert	0·48370	0·3495	3·092	3·096 ± 0·003
	0·46945	0·3396	3·099	
	0·47994	0·3470	3·096	
	0·48038	0·3474	3·098	
	0·48951	0·3510	3·089	

Aus der röntgenographischen Strukturbestimmung von Ott[1]) am Holstammschen Präparat errechnet sich eine Dichte von 3·0968 ± 0·003.

Vom $BaCl_2$ sind folgende Werte bekannt: Richards[2]) 3·856 (Pyknometermethode).

Vom $BaCl_2 . 2H_2O$: Richards[2]) 3·097 bei 24° (Pyknometermethode), Retgers[3]) 3·104 bei 22° Schwebemethode, unter Benutzung einer kleinen hohlen Glasklammer (kombinierte Schwebemethode).

Man sieht an der Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse, dass sich die theoretische Genauigkeit erreichen lässt. Dass die Fehlergrenze bei $SrCl_2$ grösser ist, hängt ebenso wie der gegenüber den Bestimmungen von Holstamm und Ott auffallende niedrige Wert

[1]) H. Ott, Z. Krist. 63, 222. 1926. [2]) Th. W. Richards, Z. anorg. Ch. 6, 91. 1894. [3]) J. W. Retgers, Z. physikal. Ch. 4, 189. 1889.

für die Dichte offenbar damit zusammen, dass doch vielleicht einige Kriställchen mit kleinen Einschlüssen bei der Dichtebestimmung mit verwendet wurden. Kleine Spalten und Risse bei Schmelzstücken sind sehr oft vorhanden.

Zusammenfassung.

1. Dichtebestimmungen nach der Pyknometermethode am *CsCl* erwiesen, dass man mit dieser Methode, zumal bei Verwendung grösserer Salzmengen, wegen der Unmöglichkeit, die letzten Reste der vom Salz festgehaltenen Luft zu entfernen, mit Fehlern im Sinne zu niedriger Werte in der Grössenordnung von $1^0/_{00}$ rechnen muss. Eine Fehlerschätzung von derselben Grösse gewinnt man bei Vergleich von Literaturwerten, die sich auf die Pyknometermethode stützen, gegenüber anderen, die nach der Schwebemethode oder nach dem röntgenographischen Verfahren gewonnen wurden.

2. Es wird die Schwebemethode durch Massnahmen zur Konstanthaltung der Temperatur und zur bequemen zuverlässigen Überführung des Flüssigkeitsinhaltes aus dem Schwebegefäss ins Pyknometer ausgebaut und mit ihr an einer Reihe von Salzen eine Genauigkeit im Mittel von $^2/_{10}{}^0/_{00}$ des Dichtewertes erreicht.

3. Es wurde festgestellt, dass bei spezifisch schweren Salzen für die Auftriebsmethode unter Benutzung einer Federwaage eine Genauigkeit von $1^0/_{00}$ als erreichbar angenommen werden kann.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Fajans, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, für sein freundliches Interesse an der Durchführung derselben.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-Chem. Abt.

Die Natur des „dreiatomigen Wasserstoffs".

Von

Egon Hiedemann.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 12. 30.)

Bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff entsteht unter Umständen ein kondensierbares Gas. Es verhält sich nicht wie atomarer, sondern wie „dreiatomiger" Wasserstoff. Es besteht aus Siliciumwasserstoffen. Das Hyzon der Literatur wird in den Fällen, wo es nicht durch H_2S vorgetäuscht wird, durch Siliciumwasserstoffe vorgetäuscht.

Die Existenz eines dreiatomigen aktiven Wasserstoffs, eines „Hyzons", wurde bereits 1854 von OSANN [1]) in einer Reihe von Arbeiten behauptet. OSANN glaubte, dass bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure eine aktive Form des Wasserstoffs auftrete, der er in Analogie zum Ozon den Namen Ozonwasserstoff gab. G. MAGNUS [2]) machte vergebliche Versuche, die OSANNschen Resultate zu bestätigen. Schliesslich konnte LÖWENTHAL [3]) beweisen, dass die von OSANN gefundenen Reaktionen durch von der Schwefelsäure produziertes SO_2 bedingt wurden. Erst nach 60 Jahren wurde die Existenz von dreiatomigem Wasserstoff erneut behauptet. Die Entdeckung von THOMSON [4]), dass in Kanalstrahlen ein H_3^+-Ion auftritt, was von DEMPSTER [5]) und später noch von vielen anderen bestätigt werden konnte, gab zu dem vielverbreiteten Trugschluss Veranlassung, dass damit auch die Existenz von neutralem dreiatomigem Wasserstoff sichergestellt sei. Das Auftreten von H_3^+-Ionen beweist aber noch lange nicht die Existenzmöglichkeit eines neutralen H_3-Moleküls, da die Stabilität eines H^+-Ions

---

[1]) G. OSANN, J. pr. Ch. **58**, 385. 1853. **61**, 500. 1854. **66**, 102. 1855. **69**, 1. 1856. **71**, 355. 1857. **78**, 93. 1859. **81**, 20. 1860. **92**, 210. 1864. Verh. Würzburg. Phys. Med. Ges. 8, 180. 1857. Pogg. Ann. **95**, 315. 1855. **97**, 327. 1856. **98**, 181. 1858. **106**, 326. 1859. [2]) G. MAGNUS, Pogg. Ann. **104**, 553. 1858. [3]) J. LÖWENTHAL, J. pr. Ch. **73**, 116. 1858. [4]) J. J. THOMSON, Pr. Roy. Soc. (A) **89**, 1. 1913. [5]) A. J. DEMPSTER, Phil. Mag. **31**, 48. 1916.

selbstverständlich eine andere ist als die des H_3-Moleküls. Bohr[1]) berechnete zwar das Modell eines H_3-Moleküls, doch liess sich dieses Modell später nicht mehr aufrechterhalten. Von 1919 an wurde dann in einer grossen Zahl von Arbeiten die Darstellung und die Eigenschaften des dreiatomigen aktiven Wasserstoffs beschrieben. Auf diese wird später zurückgekommen werden. Dann traten wiederum Zweifel an der Existenz des dreiatomigen Wasserstoffs auf. So meinten Bach[2]) und Paneth[3]), dass der gefundene aktive Wasserstoff identisch mit H_2S sei. Damit wäre die Existenz von H_3 wiederum endgültig widerlegt gewesen.

Eine kritische Betrachtung der Literatur wird aber zeigen, dass zwar ein Teil der Tatsachen, aus denen man auf die Bildung von dreiatomigem Wasserstoff geschlossen hatte, wirklich mit der Bildung von H_2S in wahrscheinlicher und hinreichender Weise aufgeklärt wird. Aber gerade für die Untersuchungen, die mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurden, und die daher ein grosses Gewicht haben, reicht die Bach-Panethsche Deutung nicht aus und ist ausserdem in diesen Fällen äusserst unwahrscheinlich. Dies sei jetzt näher ausgeführt.

Die Bach-Panethsche Erklärung stimmt sicher in den Fällen, wo die Bildung von Hyzon durch Überleiten von Wasserstoff über oder durch glühende Metalle eintreten soll. Bei dieser Darstellungsart wurde die Bildung von „H_3" durch Reaktion mit pulverförmigem S zu H_2S (welcher immer durch Braunfärbung von Bleiacetatpapier nachgewiesen wurde) oder durch Reduktion von gelbem WO_3 zu blauem WO_2 nachgewiesen. Da das Hyzon diese Reaktionen gemeinsam mit dem atomaren Wasserstoff hat, musste die Möglichkeit der Bildung von atomarem Wasserstoff entweder ausgeschlossen werden, oder es wurde gezeigt, dass der so aktivierte Wasserstoff im Gegensatz zum atomaren Wasserstoff auch nach Kondensation mittels flüssiger Luft oder nach Durchgang durch einen Pfropfen mit Glaswolle seine Aktivität noch besitzt. Nachdem schon Paneth aufgefallen war, dass bei der Aktivierung von Wasserstoff durch Durchleiten durch eine glühende Palladiumkapillare starke Ermüdungseffekte auftreten, derart, dass eine Kapillare nach längerem Betrieb gar keine Aktivierung mehr bewirkt, konnte Bach nachweisen, dass diese Ermüdungserscheinungen auch bei anderen Metallen auftreten.

[1]) N. Bohr, Medd. K. Vetenskapakad. Nobelinst. 5, Nr. 28, S. 1. 1919.
[2]) A. Bach, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1388. 1925. [3]) F. Paneth, E. Klever und K. Peters, Z. Elektrochem. 33, 102. 1927.

Frische Metalle zeigten immer die grössten Effekte. Unwirksam gewordene Metalle konnten durch Einleiten von ungereinigter Laboratoriumsluft ihre Aktivierungsfähigkeit wiedergewinnen. Hieraus schloss er, dass die verwendeten Metalle im frischen Zustande Schwefelverbindungen adsorbiert enthielten, die beim Erhitzen im Wasserstoffstrom als H_2S abgegeben würden. Um dies zu beweisen, leitete er „aktivierten" Wasserstoff einmal über gepulverten Schwefel, das andere Mal nicht. Es zeigte sich, dass die Leitung über Schwefel weder die Menge von H_2S vermehrt, welche von frischem Metall abgegeben wird, noch eine Nachbildung von H_2S bewirkt, nachdem das Metall ermüdet ist. Um festzustellen, ob der „aktivierte Wasserstoff" WO_3 reduziere, wurde WO_3 mit Wasser aufgeschwemmt und damit ein Filtrierpapier getränkt. Trotzdem er eine regenerierte Kapillare verwandte, konnte BACH keine Wirkung bemerken. Die Versuche von BACH wurden später von PANETH und Mitarbeitern sorgfältig nachgeprüft und bestätigt. Im Gegensatz zu BACH fand PANETH eine Reduktion von WO_3, was ihn veranlasste, nachzuprüfen, ob H_2S nicht ebenfalls WO_3 reduzieren könne, was sich auch herausstellte. Der Unterschied in den Ergebnissen von BACH und PANETH konnte jetzt durch Versuche des Verfassers leicht aufgeklärt werden. PANETH verwendete nämlich zur Prüfung der Reduktionswirkung trockenes, pulverförmiges WO_3. Der Verfasser glaubte, dass der Unterschied der Ergebnisse von BACH und von PANETH vielleicht in der verschiedenen Anwendungsweise des WO_3 begründet liege. Deshalb wurde H_2S einmal über trockenes WO_3, das andere Mal über mit Wasser aufgeschwemmtes WO_3 geleitet. Hierbei ergab sich, dass der Farbumschlag bei trockenem WO_3 schon mit sehr viel geringeren Mengen von H_2S sichtbar wurde als bei aufgeschwemmtem WO_3. Da die gebildeten Mengen von H_2S äusserst gering sind, reichte bei den BACHschen Versuchen diese Menge H_2S nicht aus, um mit aufgeschwemmtem WO_3 einen Farbumschlag sichtbar werden zu lassen. Im Falle der Aktivierung durch glühende Metalle dürfte also durch die Versuche von BACH und PANETH, sowie durch ähnliche von COPAUX[1]) u. a., auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, die Bildung von H_2S nachgewiesen erscheinen. Wenigstens sprechen alle Tatsachen dafür und keine dagegen.

[1]) H. COPAUX, H. PERPÉROT und R. HOCART, Bl. Soc. chim. France **37**, 53, 141. 1925.

Nach VENKATERAMAIAH[1]) sollte durch Explosion von Knallgas ebenfalls dreiatomiger Wasserstoff gebildet werden, welcher durch Reduktion von Kaliumpermanganatlösung bis zur Grünfärbung oder von Indigoblaulösung zu Indigoweiss nachgewiesen wurde. Bei einer Nachprüfung dieser Versuche durch PANETH und DWILLING[2]) konnte trotz grosser Variation der Versuchsbedingungen lediglich eine geringe Abschwächung der Intensität der Rosafärbung einer Kaliumpermanganatlösung festgestellt werden, welche viel einfacher durch geringfügige Bildung von H_2O_2 erklärt wird. Die „Hyzon"bildung bei der Knallgasexplosion dürfte danach als unerwiesen gelten.

A. C. GRUBB[3]) glaubte eine weitere Darstellungsart für Hyzon gefunden zu haben. Er beobachtete Ammoniakbildung beim Auftropfen von Säure auf Magnesiumpulver im Stickstoffstrom. PANETH und KLEVER bestätigten zwar dieses Ergebnis, fanden jedoch auch im Wasserstoffstrom Ammoniak. Sie erklären daher dies Ergebnis mit der Bildung von Ammoniak aus Spuren von im Magnesiumpulver enthaltenem Magnesiumnitrid.

Während sich also alle bisher besprochenen Darstellungsarten von „H_3" auf einfache Weise erklären lassen und keiner weiteren Aufklärung bedürfen, ist mit den nun folgenden das Gegenteil der Fall.

Nachdem USHER[4]) eine starke Druckabnahme in einem abgeschlossenen Wasserstoffvolumen bei Bestrahlung mit α-Strahlen festgestellt hatte, untersuchten DUANE und WENDT[5]) und später WENDT und LANDAUER[6]) diese Druckabnahme genauer. Da sie eine Druckabnahme fanden, die für einen Clean-up-Effekt zu gross war, glaubten sie, dass vielleicht ein mehr als zweiatomiges Wasserstoffmolekül gebildet werde. Da dies vermutlich reaktionsfähiger als gewöhnlicher Wasserstoff sein würde, so leiteten sie bestrahlten Wasserstoff über verschiedene Reagenzien. Sie fanden beim Überleiten über Schwefel H_2S, welcher durch Bleiacetatpapier nachgewiesen wurde. Da die

---

[1]) Y. VENKATERAMAIAH, Nature **106**, 46. 1920. Pr. Sci. Assoc. Maharajahs Coll. Vizianagram, India, 21. Juli 1921 und Dezember 1922. Chem. N. **124**, 323. 1922. J. Am. chem. Soc. **45**, 261. 1923. Nature **112**, 57. 1923. Zusammenfassung in Thèses présentées à la faculté des sciences de l'université de Paris, Série A, 1041, Nr. d'ordre 1878. 1925. [2]) B. DWILLING, Diss., Berlin 1927. [3]) A. C. GRUBB, Nature **111**, 600, 671. 1923. [4]) F. L. USHER, J. chem. Soc. London **97**, 400. 1909. [5]) W. DUANE und G. L. WENDT, Physic. Rev. **7**, 689. 1916. **10**, 116. 1917. [6]) G. L. WENDT und R. S. LANDAUER, Physic. Rev. **15**, 242. 1920. J. Am. chem. Soc. **42**, 930. 1920. **44**, 510. 1922.

Schwärzung an eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit gebunden war, unterhalb deren sie nicht mehr auftrat, nahmen sie einen spontanen Zerfall ihres aktiven Wasserstoffs an. Sie berechneten eine Lebensdauer von der Grösse einer Minute bei Atmosphärendruck. Diese Lebensdauerberechnungen sind in der gleichen Weise bei fast allen Untersuchungen über „H_3“ gemacht worden. Sie sind ohne jede Bedeutung. Wenn durch den Vorgang, der aktiviert, z. B. Bestrahlung, nicht nur „aktiver Wasserstoff“ gebildet, sondern auch zersetzt wird, und wenn das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Zersetzung liegt, so ist es klar, dass man unterhalb einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit kaum noch aktiven Wasserstoff erhält, selbst wenn der „aktive Wasserstoff“ stabil ist. Der „aktive Wasserstoff“ war unempfindlich gegen Glaswolle. Mit P reagierte er zu PH_3, was mit der Schwärzung von Silbernitratpapier und mit Arsen zu Arsenwasserstoff, was mit Schwärzung von Mercurichloridpapier nachgewiesen wurde. Kaliumpermanganatlösung wurde reduziert usw. Ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlangenrohr konnte das „H_3“ aber nicht passieren. Sehr zu bedauern ist, dass nicht untersucht wurde, ob Kondensation und Wiederverdampfung möglich gewesen wäre ohne Schwächung der Aktivität. Um atomaren Wasserstoff konnte es sich bei diesen Versuchen nicht handeln. Bei Atmosphärendruck ist dessen Lebensdauer zu gering. Diese Versuche wurden teilweise von Paneth und Klever wiederholt. Mit ihrem stärksten Präparat, das aber immer noch viel schwächer als das von Duane und Wendt benutzte war, fanden sie — auch bei völliger Ausschaltung des Schwefels — eine schwache Bräunung von Bleiacetatpapier. Klever schloss daraus, dass es sich wohl um Schwefelverbindungen handele, die entweder unter dem Einfluss des von ihnen verwendeten Poloniums sich mit H_2 verbinden, oder um mitgerissenes Polonium oder um Poloniumwasserstoff. Keiner dieser Schlüsse ist bindend. Es kann ja auch dann eine Schwärzung des Bleiacetatpapiers eintreten — auch ohne Schwefelvorlage —, wenn der „dreiatomige Wasserstoff“ aus einem Produkt besteht, das ebenfalls eine Bräunung des Bleiacetatpapiers hervorruft! Unten wird gezeigt werden, dass dies der wirkliche Sachverhalt ist. Ein Beweis, dass es sich um Schwefelwasserstoff handelt, ist in diesem Falle nicht gebracht. Im Gegensatz zu den obigen Untersuchungen ist es hier nicht einmal wahrscheinlich, dass es H_2S sein könnte. Man kann nicht alles mit Schwefelverunreinigungen erklären! Vor allem in — wie dies bei Vakuumarbeiten selbstverständlich ist — gut

gereinigten Gläsern dürften Schwefelverunreinigungen nur in den allerminimalsten Spuren vorkommen. Ausserdem müssten dann diese bald verbraucht werden; d. h. es müsste die Aktivierungsfähigkeit aufhören, worüber uns DUANE und WENDT aber nichts berichten. In diesem Falle ist also ein Produkt gebildet, das nicht als H_2S gedeutet werden kann und das der Aufklärung bedarf.

Die wichtigste Darstellungsart endlich ist die elektrische Entladung in Wasserstoff. Durch eine Reihe von Arbeiten wurde festgestellt, dass in der elektrischen Entladung, sei diese eine Glimmentladung oder eine stille Entladung, eine aktive Form des Wasserstoffs gebildet wird, die besonders exakt von WENDT und LANDAUER untersucht wurde. Diese fanden neben den oben erwähnten Eigenschaften des Hyzons folgende sehr wichtige: Beim Überleiten über *Pt*, *Ni*, *Cu*, *Pb*, *Sb* und *Cd* verliert der „aktivierte Wasserstoff" seine Aktivität; dagegen nicht über *Ag*, *Hg*, *Zn*, *Bi*, *Mo*, *Sn* und *Al*. Die merkwürdigste Eigenschaft aber ist folgende: Mischt man Hyzon mit neutralem molekularem Stickstoff, so wird anscheinend NH_3 gebildet, da eine NESSLERsche Reaktion positiv verläuft. Diese, ebenfalls mit NESSLERS Reagens nachgewiesene Ammoniakbildung wird bestätigt durch die Arbeiten von ANDEREGG und HERR[1]), ELLIOT[2]), WILEY und RIDEAL[3]) sowie VENKATERAMAIAH[4]). Diese Ammoniakbildung ist um so unwahrscheinlicher (wie schon PANETH gelegentlich seiner Kontrolle der GRUBBschen Versuche äusserte), als atomarer Wasserstoff nach den Versuchen von BONHOEFFER mit molekularem Stickstoff normalerweise kein Ammoniak bildet[5]). Dreiatomiger Wasserstoff müsste also reaktionsfähiger sein als einatomiger, was unwahrscheinlich ist. Immerhin, die Tatsache bleibt bestehen, dass in einer Reihe von Arbeiten gefunden wurde, dass das Hyzon nach dem Zusammenbringen mit molekularem Stickstoff beim Einleiten in NESSLERS Reagens die Ammoniakreaktion zeigt. Diese Tatsache ist keinesfalls mit der Bildung von H_2S zu erklären und die wiederholte Bestätigung

[1]) F. O. ANDEREGG und W. N. HERR, J. Am. chem. Soc. **47**, 2429. 1925.
[2]) G. A. ELLIOT, Trans. Farad. Soc. **23**, 60. 1927. [3]) E. F. WILEY berichtet in der Diskussion zu ELLIOTS Vortrag (Trans. Farad. Soc. **23**, 72. 1927) über diesbezügliche Versuche zusammen mit E. K. RIDEAL. [4]) VENKATERAMAIAH, loc. cit.
[5]) Die Bildung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff und atomarem Wasserstoff könnte durch stufenförmige Anregung — z. B. mittels der Rekombinationswärme von *H*-Atomen — doch möglich sein, aber wegen des erforderlichen Mechanismus mit einer äusserst geringen Häufigkeit und verschwindend kleinen Ausbeute.

dieser Tatsache erlaubt nicht an ihr vorbeizugehen. Ebenso ist dei Zersetzungswirkung der von WENDT und LANDAUER untersuchten Metalle keineswegs mit H_2S zu erklären. PANETH und Mitarbeiter versuchen zwar den Nachweis zu führen, dass auch der in der elektrischen Entladung auftretende aktive Wasserstoff durch die Bildung von H_2S bedingt sei. Nach ihnen befinden sich die Schwefelverunreinigungen diesmal in der Glaswand. Dann kann natürlich nicht dauernd H_2S gebildet werden und so finden sie denn auch Abklingen der Aktivierung. Eine solche Abnahme der Aktivierung wurde aber von WENDT und LANDAUER nur bei Entladung mit Innenelektroden gefunden, dagegen nie in einer Ozonisatorröhre. PANETH findet dagegen in einer Ozonisatorröhre ebenfalls Nachlassen und Aufhören der Aktivierungsfähigkeit und in einem schwefelfreien Quarzozonisator gar keine Aktivierung. KLEVER fand auch ohne Vorschalten von Schwefel in einem Ozonisator aus Glas Bräunung von Bleiacetatpapier, hieraus wird dann wieder — obwohl das gar nicht zwingend ist — auf die Bildung von H_2S geschlossen und daraus wieder auf in der Glasoberfläche befindliche Sulfide. Eine solche Beweisführung ist nicht stichhaltig, hinzu kommt, dass die Annahme der H_2S-Bildung nicht imstande ist, die merkwürdige Ammoniakreaktion sowie anderes zu erklären. Wenn daher F. SEUFERLING[1]) in einer unter Leitung G. M. SCHWABS ausgeführten Arbeit aus Gründen, auf die erst gegen Schluss der Arbeit zurückgekommen werden soll, zu dem Schluss kommt, dass in der elektrischen Entladung in Wasserstoff neben der H_2S-Bildung auch noch sicher eine aktive Form des Wasserstoffs gebildet werde, so möchte der Verfasser nur sagen, dass ein Gas gebildet wird, das wie H_2S ebenfalls eine Bräunung von Bleiacetatpapier bewirkt. Hier konnte diese Behauptung nur wahrscheinlich gemacht werden. Später wird der Beweis erbracht werden. Jedenfalls geht aus dem bisherigen hervor, dass im Falle der Aktivierung durch elektrische Entladung ein Produkt gebildet wird, das die Reaktionen des „H_3“ zeigt, und das noch nicht identifiziert ist.

Es sollte nun erneut versucht werden, die Natur dieses „H_3“ aufzuklären. Hierzu mussten aber ganz andere Wege eingeschlagen werden, da die früher verfolgten ja aus mehreren Gründen keine hinreichende Lösung geliefert hatten. Erstens scheiterten alle früheren Arbeiten an der minimalen Ausbeute. Zweitens galt es infolge des

---

[1]) F. SEUFERLING, Diss., Würzburg 1929.

oben erwähnten Trugschlusses als erwiesen, dass das „H_3" eine Lebensdauer von wenigen Minuten habe und nicht angereichert werden könne. Es wurde daher bei allen Arbeiten der Wasserstoff im Strömungsverfahren untersucht, wodurch bei der minimalen Absolutausbeute nur mit verschwindend kleinen Konzentrationen des „H_3" gearbeitet werden konnte. Bei den Versuchen von WENDT und LANDAUER[1]) betrugen diese z. B. 0·01 % oder weniger. Diese geringe Konzentration verlangt natürlich die allerempfindlichsten Reaktionen, wodurch wieder die Gefahr entsteht, dass zufällige Verunreinigungen gefunden und für „H_3" gehalten werden. Der Verfasser glaubte nun in gewissen Ergebnissen MIERDELS die Möglichkeit zu anders gearteten Versuchen zu sehen, von denen zwar auch nur geringe Absolutausbeuten, aber hohe Konzentrationen des „H_3" erhofft werden konnten.

MIERDEL[2]) fand nämlich bei Untersuchungen über das Clean-up-Phänomen im Wasserstoff, dass sich in der elektrischen Entladung in Wasserstoff ein Gas bildet, das bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensierbar ist und wiederholte Kondensationen und Wiederverdampfungen ohne erhebliche Abnahme aushält. MIERDEL deutete dies Gas als atomaren Wasserstoff. Der Verfasser hielt diese Deutung für unzureichend, da sich aus den MIERDELschen Ergebnissen eine Lebensdauer des atomaren Wasserstoffs errechnen lässt — aus dem Abklingen der Kondensierbarkeit —, die um Grössenordnungen zu gross ist. Das kondensierbare Gas MIERDELS konnte andererseits, wegen der Sauberkeit seiner Versuchsbedingungen, nicht mit Verunreinigungen erklärt werden. Es konnte also entweder nur aus Wasserstoff bestehen, aber dann weder aus normalem zweiatomigem, noch aus atomarem Wasserstoff, vielleicht aber aus dreiatomigem Wasserstoff, oder aus einem oder mehreren, unter der Wirkung der Entladung gebildeten Reaktionsprodukten des Wasserstoffs mit der Gefässwand, Glas bzw. Quarz. Es bestand also eine Möglichkeit, vielleicht sogar eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass das kondensierbare Gas MIERDELS identisch mit „H_3" bzw. mit dem Produkt sein könnte, das man bisher für „H_3" gehalten hatte. War diese Vermutung richtig, so konnte man nach den Ergebnissen MIERDELS hoffen, das „H_3" endlich einmal in hoher Konzentration darzustellen, wodurch eine Aufklärung des „H_3"-Problems erleichtert sein würde.

---

[1]) G. L. WENDT und R. S. LANDAUER, J. Am. chem. Soc. **42**, 930. 1920. **44**, 510. 1922. [2]) G. MIERDEL, Ann. Physik **85**, 612. 1928.

Vorher musste aber untersucht werden, ob die Ergebnisse MIERDELS nicht etwa durch Versuchsfehler verursacht waren, sondern reell und reproduzierbar sind, und ob wirklich ein kondensierbares Gas höherer Lebensdauer als der des atomaren Wasserstoffs in der Wasserstoffentladung auftritt. Es wurde deshalb in einer besonderen Untersuchung, welche gleichzeitig an anderer Stelle — Annalen der Physik — veröffentlicht wird, das Clean-up-Phänomen im Wasserstoff genau daraufhin untersucht, ob und unter welchen Bedingungen das kondensierbare Gas MIERDELS gebildet wird. Diese Versuche, welche — um alle Metallteile zu vermeiden — mit Benutzung einer elektrodenlosen Ringentladung gemacht wurden, ergaben, dass sich dann und nur dann mit Sicherheit bei einer Wasserstoffentladung in einer Glas-

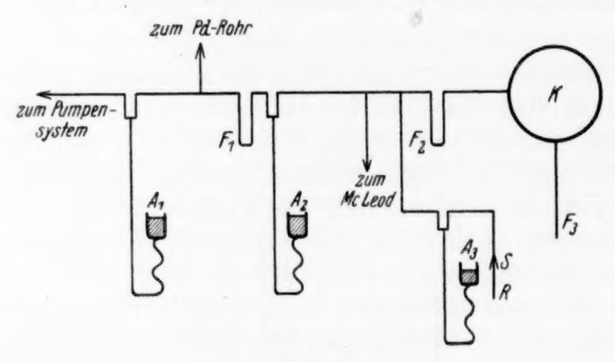


Fig. 1.

apparatur ein kondensierbares Produkt bildet, wenn erstens die Glaswände völlig entgast sind und wenn zweitens bei der Entgasung die Glaswand des Entladungsgefässes über 300° erhitzt wird. Ferner ergab sich, dass dieses Gas nicht nur eine sehr hohe Lebensdauer besass, sondern wahrscheinlich sogar stabil war.

Es musste nun versucht werden, dieses kondensierbare Gas MIERDELS, das von jetzt an der Kürze halber R-Gas genannt werden möge, erstens mit dem „H_3" der Literatur zu identifizieren, zweitens seine Natur aufzuklären. Dazu wurde folgende Versuchsanordnung gewählt, welche durch die Fig. 1 sofort verständlich ist. In der Figur bedeuten A_1, A_2 und A_3 Barometerverschlüsse, F_1 und F_2 Hg-Fallen, welche mit flüssiger Luft gekühlt werden konnten; K und F_3 stellen die Entladungskugel K mit Kühlansatz F_3 dar. R bedeutet ein Reaktionsgefäss, welches mittels eines mit Hg abgedichteten Schliffes S an

die Apparatur angeschlossen war und mittels A_3 von der Apparatur abgeschlossen werden konnte. Das *Pd*-Rohr (zum Einleiten reinen Wasserstoffs) war zwischen den beiden Barometerabschlüssen A_1 und A_2 angebracht; erstens um keinen Metallteil innerhalb des Entladungsgebietes zu haben, zweitens um mittels der Falle F_1 den Wasserstoff bestimmt von allen kondensierbaren Produkten zu reinigen. Es wurde hierbei an H_2S gedacht, der nach Bach und Paneth unter Umständen in frischen *Pd*-Rohren auftritt. Wenn der Wasserstoff nach einiger Zeit aus dem Raum zwischen A_1 und A_2 durch die — ständig mit flüssiger Luft gekühlte — Falle F_1 in den Entladungsraum eintrat, so war er denkbar rein und sicher frei von einer kondensierbaren Verunreinigung. Während der Versuche blieb natürlich der *Hg*-Verschluss A_2 dauernd geschlossen.

Für die elektrodenlose Ringentladung wurde die übliche Anordnung benutzt, die an der zitierten Stelle näher beschrieben ist.

Das *R*-Gas wurde in folgender Weise dargestellt. Die ganze Apparatur wurde unter kräftigem Erhitzen der Glaswände — die Entladungskugel wurde fast bis zum Weichwerden erhitzt — ausgepumpt bis zum Kleben des *Hg* im McLeod. Dann wurde durch das *Pd*-Rohr über die mit flüssiger Luft gekühlte Falle F_1 reiner Wasserstoff eingeleitet und die ganze Apparatur mehrmals mit reinem Wasserstoff ausgespült. Dann wurde der erwünschte Wasserstoffdruck, meistens 0·06 mm, hergestellt. A_2 und A_3 wurden geschlossen. An F_2 wurde flüssige Luft gesetzt und dann nach einiger Zeit — damit aller *Hg*-Dampf möglichst in F_2 kondensiert wurde — auch an F_3 flüssige Luft angesetzt. Nun wurde die Ringentladung eingeschaltet, der Druck sank dann bis zum Erlöschen der Entladung. Diese wurde dann abgestellt und durch wiederholte Kondensationen und Wiederverdampfungen, durch Abziehen und Wiederansetzen der flüssigen Luft an F_2 und F_3 die Ausbeute an *R*-Gas festgestellt. Wegen des genaueren Verhaltens des Gasdruckes muss auf die andere Arbeit verwiesen werden.

Es schien zunächst am zweckmässigsten, die Bedingungen aufzusuchen, unter denen eine möglichst grosse Menge an *R*-Gas gebildet wird. Der Identitätsnachweis durch gleichartige Reaktionen ist natürlich bei grösseren Ausbeuten erleichtert.

Da das *R*-Gas bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert, ist es selbstverständlich, dass — wie auch das Bildungs- und Zersetzungsgleichgewicht des *R*-Gases in der Entladung sein möge — die

Bildung bei Kühlung mit flüssiger Luft am grössten sein wird, da die gebildete Phase durch Kondensation wieder ausfällt. Das gilt natürlich nur im abgeschlossenen System, das in diesem Falle ja realisiert ist. Trotzdem wurde — wegen der oben aufgestellten Vermutung, dass die geringe Lebensdauer von „H_3“ durch das äusserst ungünstige Bildungs- und Zersetzungsgleichgewicht in der elektrischen Entladung, nicht aber durch spontanen Zerfall bedingt sei — untersucht, ob ohne Kühlung im stationären Zustand überhaupt nennenswerte Mengen von R-Gas gebildet werden. Zu diesem Zwecke wurde nach sonst gleicher Vorbehandlung ohne Ansetzen von Kühlung die Entladung eingeschaltet. Wurde nach Ausschalten der Entladung flüssige Luft angesetzt, so ergab sich keine messbare Ausbeute an R-Gas. Um zu prüfen, ob durch eine Art von Durchströmungsverfahren bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssiger Luft eine grössere Menge von R-Gas angereichert werden könne, wurde in der oben beschriebenen Weise R-Gas gebildet. Dann wurde neuer Wasserstoff eingeleitet, da die erste Entladung eine solche Druckabnahme bewirkt hatte, dass die Entladung aussetzte. Wurde nunmehr die Entladung erneut eingeschaltet, so sank der Druck zwar wieder etwas, aber nicht bis zum Erlöschen der Entladung. Nach Ausschaltung usw. zeigte sich, dass die Gesamtmenge von R-Gas etwas vergrössert war. Weitere Einschaltung oder erneute Einfüllung von frischem Wasserstoff blieb aber dann ohne Wirkung und führte zu keiner grösseren Ausbeute. Es sieht also so aus, als ob durch die Vorbehandlung der Glaswände eine ganz bestimmte Ausbeute an R-Gas jeweils ermöglicht werde. Vielleicht konnte daher durch erneute Erhitzung und Entgasung der Glaswände erneute Ausbeutemöglichkeit gegeben werden. Das R-Gas wurde deshalb in einen von dem Entladungsgefäss entfernten Teil der Messapparatur kondensiert und der Entladungskolben erneut vorbehandelt. Dadurch konnte wirklich eine weitere Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Dies weist schon darauf hin, dass das R-Gas nicht aus dem Wasserstoff allein, sondern aus Wasserstoff und irgendeiner Komponente des Glases besteht, welche durch die Vorbehandlung reaktionsfähig wird. Die maximale Ausbeute, die erzielt werden konnte, entsprach einem Druck von etwa $8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, d. h. bei dem Rauminhalt der verwendeten Apparatur einer Menge von 10^{-5} Mol. Da eine weitere Steigerung der Ausbeute auf Schwierigkeiten stiess, wurde trotz der geringen Menge versucht, auf diese Weise die „H_3“-Reaktionen zu erzielen.

Vorher aber wurde noch die Möglichkeit, dass das R-Gas aus Wasserdampf bestände, erledigt. Wenn das R-Gas Wasserdampf gewesen wäre, hätte man dies schon bei seinem Verhalten bei der Messung mit dem McLeod-Manometer — wobei natürlich die Kühlung abgezogen war — sehen müssen. Es konnte nämlich das R-Gas durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert und dann das übrige Gas schnell auf etwa 10^{-5} mm Hg ohne wesentliche Abnahme des R-Gases evakuiert werden. Es befand sich dann bei Abschluss der Messanordnung im wesentlichen nur noch R-Gas in dieser. Wurde nach Abzug der Kühlung der Druck des R-Gases gemessen, so verhielt er sich im McLeod-Manometer auch noch bei Drucken von 500 mm Hg in der Messkapillare wie ein ideales Gas. Das wäre im Falle von Wasserdampf unmöglich. Immerhin war es bei einigen Messreihen möglich, dass ein unwesentlicher Teil aus Wasserdampf bestand. Es ist damit auch keineswegs bewiesen, dass nicht auch Wasserdampf entstanden sein könnte, der bei einer Messung nicht in Erscheinung trat, da er sofort von den entgasten Glaswänden adsorbiert wurde. Das gemessene R-Gas war jedenfalls kein Wasserdampf. Wäre es möglich gewesen, beliebige Mengen von R-Gas herzustellen, so hätten sich durch Prüfung des Gasgesetzes bei verschiedenen Drucken und Temperaturen schon allerhand Hinweise auf die Natur des R-Gases finden lassen. Aber unter den gegebenen Umständen konnte über die Feststellung, dass das R-Gas bei Zimmertemperatur auch durch Drucke bis zu 500 mm Hg nicht kondensiert wird, nicht hinausgegangen werden. Es wurden daraufhin verschiedene Reaktionen des R-Gases untersucht. Zur bequemeren Ausführung der Reaktionen war an die Apparatur die Verzweigung angeschlossen, die über den Barometerverschluss A_3 zu dem Reaktionsgefäss R führte, welches mittels Schliffes, der mit Quecksilber abgedichtet war, bequem abgenommen werden konnte. Feste Körper konnten so leicht in den Reaktionsraum eingebracht werden. Dann wurde dieser und die ganze Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt. Der Reaktionsraum wurde dann abgeschlossen durch den Barometerverschluss A_3, und in der Messanordnung konnte das R-Gas erzeugt und später durch Öffnen von A_3 in das Reaktionsgefäss eingelassen werden. Da das Reaktionsgefäss immer auf Hochvakuum ausgepumpt war, musste bei solchen Reaktionen, bei denen die Druckveränderungen gemessen wurden, die Druckänderung durch den Anschluss eines evakuierten Volumens (des Reaktionsraumes) in Rechnung gezogen werden. Das war leicht möglich, da durch einige

Messungen mit neutralem Wasserstoff leicht die Verhältniszahl von Apparaturvolumen und Volumen des Reaktionsraumes gefunden werden konnte, woraus sich dann in bekannter Weise die Druckkorrektion errechnen liess. Wurden Reaktionen mit leicht flüchtigen Substanzen untersucht, so wurde mittels Kühlung durch flüssige Luft das gebildete *R*-Gas in das Reaktionsgefäss kondensiert. Das Reaktionsgefäss wurde dann, nach Einleitung getrockneter Luft in die Apparatur, mittels des Schliffes abgezogen, wobei es immer noch mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Dann wurde entweder chemisch reines Wasser in das Gefäss gegossen, die flüssige Luft weggenommen und die zu prüfende Flüssigkeit eingegossen; oder die Flüssigkeit wurde direkt in das Reaktionsgefäss vor Abnahme der Kühlung gekippt. Bei der Prüfung der Reaktion auf Stickstoff wurde das *R*-Gas ebenfalls in das Reaktionsgefäss kondensiert und dann mittels des Barometerverschlusses abgeschlossen. Dann wurde chemisch reiner Stickstoff in die Messanordnung gelassen, der Druck gemessen und der Barometerverschluss zum Reaktionsgefäss geöffnet unter gleichzeitigem Abziehen der Kühlung. Nach einiger Zeit wurde dann alles kondensierbare Gas, was entweder durch Reaktion mit Stickstoff entstanden sein konnte oder noch von der Menge des *R*-Gases übriggeblieben war, in das Reaktionsgefäss kondensiert. Das Gefäss wurde dann in der eben beschriebenen Weise abgezogen. Wasser, dessen Ammoniakfreiheit durch NESSLERs Reagens festgestellt worden war, wurde zugegeben, die flüssige Luft weggenommen und, nachdem das Wasser Zimmertemperatur angenommen hatte, NESSLERs Reagens zugegeben.

Zuerst wurde die Reaktionsfähigkeit mit Natrium geprüft. Metallisches Natrium wurde in einem Porzellanschiffchen in das Reaktionsgefäss gebracht und im Hochvakuum mehrmals umgeschmolzen und der Reaktionsraum mit *Hg* abgeschlossen. Es wurde *R*-Gas gebildet, kondensiert und alles übrige abgepumpt, die Messapparatur wieder abgeschlossen, die flüssige Luft abgezogen, der Druck bestimmt, der Zugang zum Reaktionsgefäss geöffnet, an dieses flüssige Luft gesetzt, der Reaktionsraum abgeschlossen, die flüssige Luft wieder abgezogen. Auf diese Weise konnte durch Eintreiben der Gesamtmenge des *R*-Gases in den Reaktionsraum die Konzentration des *R*-Gases leicht um das 100fache erhöht werden. Nach 1 bis 2 Stunden wurde der Barometerverschluss des Reaktionsgefässes wieder geöffnet und der Druck gemessen. Dann wieder Ansetzen flüssiger Luft und erneute Druckmessung. Es ergab sich: Das *R*-Gas war verschwunden und für je

1 Molekül R-Gas waren nun etwa 3 Moleküle normalen Wasserstoffs vorhanden. Genauer: Die Verdreifachung des Druckes beim Verschwinden der Kondensierbarkeit war die obere Grenze, bei verschiedenen Messungen schwankte die Druckzunahme zwischen dem 2fachen und dem 3fachen Wert des vorher von dem R-Gas ausgeübten Druckes. Eine quantitative Reproduzierbarkeit der Druckzunahme ist aber auch nicht zu erwarten, da Adsorptionseffekte sich überlagern können, die bei jedem Versuch verschieden sein können. Die Verdreifachung des Druckes bei der Zerstörung des R-Gases über metallischem Natrium beweist erstens, dass das R-Gas kein Wasser sein kann, zweitens aber auch, dass mehr als 3, im Durchschnitt sogar mindestens 6 Atome Wasserstoff in jedem Molekül R-Gas enthalten sein müssen[1]). Dass bei manchen Versuchen der Druck auf Werte ansteigt, die zwischen dem 2fachen und dem 3fachen des Ausgangsdruckes liegen, ist natürlich auch darin begründet, dass das R-Gas nicht einheitlich ist, sondern aus verschiedenen Komponenten besteht; beispielsweise aus einem Gas, das im Molekül 6 Atome und einem zweiten, das im Molekül 4 Atome Wasserstoff enthält.

In der analogen Weise wurde das R-Gas mit besonders reinem gelben WO_3 zusammengebracht. Dadurch sank erstens der Druck, zweitens nahm die Menge an kondensierbarem Gas ab. Diese Werte waren zwar immer qualitativ, aber nie quantitativ reproduzierbar. Dies ist wieder zu erwarten, da sich bei dieser Reaktion Wasser bildet und Wasserdampf an den stark entgasten Wänden stark adsorbiert wird, wobei die adsorbierte Menge von so viel Umständen abhängt, dass eine Schaffung gleicher Verhältnisse nicht möglich ist. Diese Reaktion ist eine der typischen Reaktionen des „H_3", wird allerdings auch von atomarem Wasserstoff sowie H_2S bewirkt. Es zeigte sich bei dem R-Gas ein starker Farbumschlag aus gelb in blaugrün. Da die Menge des eingeführten WO_3 reichlich war, so konnte diese Farbe statt der blauen entweder dadurch bewirkt sein, dass sie eine Mischfarbe aus blauen WO_2- und gelben WO_3-Teilchen war, oder dadurch, dass die Korngrösse zu gross war und dadurch bei der geringen Menge von R-Gas die WO_3-Körner nur oberflächlich angegriffen waren. Wegen der zweckmässigeren Wahl des WO_3 für weitere Versuche wurde das WO_3 aus dem Reaktionsgefäss entfernt zur mikroskopischen Unter-

---

[1]) Nach der Einwirkung durch Na wurden bei spektrographischer Untersuchung nur die Wasserstoffspektren beobachtet.

suchung. Bei der Entfernung des Reaktionsgefässes fiel ein widerlich-dumpfer Geruch auf, welcher dem Gefäss entströmte, allerdings nach kurzer Zeit aufhörte. Der Geruch erinnerte stark an den Geruch von Siliciumwasserstoffverbindungen. Von nun an musste die Möglichkeit im Auge behalten werden, dass sowohl das *R*-Gas mit einem Siliciumwasserstoff identisch sein könne wie auch das „Hyzon".

Da nach Wendt und Landauer Hyzon beim Überleiten über Kupfer „entaktiviert" werden soll, wurde das *R*-Gas in weiteren Versuchen in analoger Weise wie oben mit chemisch reinem Kupfer in Berührung gebracht. Innerhalb 1 Stunde sank die Menge an *R*-Gas, wie auch der Druck auf die Hälfte. Wahrscheinlich handelt es sich um Adsorptionsvorgänge. Jedenfalls wird die Schwächung der Aktivität, die Wendt und Landauer beim Überleiten über *Cu* fanden, auch beim *R*-Gas gefunden.

Da das „H_3" eine Lösung von Kaliumpermanganat reduzieren soll, wurde *R*-Gas — wie oben beschrieben — mit Wasser aufgefangen und mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung vermischt. Sofort trat starke Entfärbung ein. Wurde das Gefäss mit einem sauberen Gummistopfen abgeschlossen, so verstärkte sich die Entfärbung im Laufe einiger Stunden bis zur vollständigen Entfärbung.

Auf die gleiche Weise konnte die Entfärbung von Indigoblau zu Indigoweiss festgestellt werden. Das *R*-Gas hatte also auch diese Eigenschaften gemeinsam mit dem H_3.

Dann wurde die merkwürdige Reaktion von „H_3" mit molekularem Stickstoff zu Ammoniak nachgeprüft. Hierbei wurde mit ganz besonderer Vorsicht gearbeitet. Der Stickstoff, der in der oben beschriebenen Weise mit *R*-Gas zusammengebracht wurde, war aus reinem Natriumazid entwickelt worden und wurde vor Einleitung in das Vorratsgefäss, das beiderseits mit Barometerverschlüssen abgeschlossen war, durch ein Gefäss geleitet, das mit flüssiger Luft gekühlt war, um bestimmt alle kondensierbaren Verunreinigungen zu entfernen. Ausserdem ist die Entwicklung von Stickstoff aus Natriumazid, wenn dieses rein ist und durch Erhitzen auf 100° im Hochvakuum nochmals getrocknet wird, wie dies bei den vorliegenden Untersuchungen der Fall war, sicher die beste, die möglich ist. Nachdem das *R*-Gas 1 Stunde mit Stickstoff in Berührung gewesen war, wurde alles kondensierbare Gas in das Reaktionsgefäss kondensiert, auf die oben beschriebene Weise mit sicher ganz ammoniakfreiem Wasser aufgefangen und Nesslers Reagens zugegeben. Sofort trat

deutliche Gelbfärbung und nach einiger Zeit auch Ausflockung ein. Der Nachweis einer Ammoniakbildung schien erbracht. Trotzdem bei allen Wiederholungen des Versuchs die NESSLERsche Reaktion anscheinend positiv ausfiel, konnte der Verfasser nicht an eine Ammoniakbildung glauben. Die gleichen Versuche wurden deshalb ohne Stickstoff wiederholt, also nur mit R-Gas. Auch hier war die NESSLERsche Reaktion anscheinend positiv, Leerversuche ohne R-Gas, nur mit neutralem Wasserstoff und Stickstoff, verliefen dagegen — wie erwartet — negativ. Diese vorgetäuschte und ganz unverständliche Ammoniakbildung, die das R-Gas mit dem „H_3" gemeinsam hat, dürfte allein schon die Identität von beiden Produkten beweisen. Eine wichtige Reaktion aber würde den Identitätsnachweis vervollständigen, nämlich die Reaktion mit Bleiacetatlösung.

Das kondensierte und dann in chemisch reinem Wasser aufgefangene R-Gas wurde mit Bleiacetatlösung zusammengebracht. Es zeigte sich bräunliche Trübung und die Bildung schwärzlicher Teilchen. D. h. nun aber: R-Gas enthält ebenso wie „H_3" Schwefelwasserstoff, oder aber: beide Gase enthalten keinen H_2S, aber reagieren mit Bleiacetatlösung ganz ähnlich wie H_2S. Bei einer so weitgehenden Identität der Eigenschaften, auch der unerwarteten Eigenschaften beider Gase, dürfte ein Zweifel an der Identität der Gase wohl nicht mehr bestehen. Das Problem ist also soweit gelöst, dass jetzt nur mehr die Natur des R-Gases aufgeklärt zu werden braucht, um auch festzustellen, was „H_3" in Wirklichkeit ist.

Einen Hinweis auf die Natur des R-Gases hatte der zuerst bei der Reduktion von WO_3 aufgefallene widerlich-dumpfe an Siliciumwasserstoffe erinnernde Geruch gegeben, der in der Folge auch bei allen anderen Reaktionen festgestellt wurde.

Um welchen Siliciumwasserstoff aber könnte es sich handeln? Aus den Druckänderungen bei der Zersetzung des R-Gases an Na war geschlossen worden, dass im Molekül 4 bis 6 Atome Wasserstoff enthalten sein müssten. Danach kann es sich also um Monosilan oder Disilan handeln. Von den für das R-Gas gefundenen Reaktionen ist durch die Arbeit von STOCK[1]) die Reduktion von $KMnO_4$ bei Disilan bekannt. Die anderen Reaktionen sind bei Siliciumwasserstoffen meines Wissens nicht untersucht und bieten durch ihre Vorhersage eine Möglichkeit, den Identitätsbeweis von „H_3" mit Siliciumwasserstoff

[1]) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 111. 1916.

einleuchtend zu führen. Andererseits können gewisse Eigenschaften von Disilan für das *R*-Gas vorhergesagt und nachgeprüft werden. Dies sollte zunächst geschehen.

Von Ogier[1]) und später von Besson[2]) wurde gefunden, dass sich bei der stillen Entladung in einem Gemisch von Siliciumwasserstoffen ein gelblicher Niederschlag bildet. Besson sprach allerdings von der Entladung in Monosilan, doch lassen die grundlegenden Untersuchungen von Stock und Somieski[3]) keinen Zweifel, dass Besson nicht reines Monosilan, sondern ein Gemisch verschiedener Siliciumwasserstoffe untersuchte. Besson, der den erwähnten Niederschlag näher untersuchte, fand, dass der gelbe Niederschlag beim Dichterwerden eine kupferbraune Farbe annimmt und stark entflammbar ist. Er hielt ihn für eine Mischung aus amorphem Silicium und kleinen Mengen von kondensierten Siliciumwasserstoffen. Auch nach den Stockschen Untersuchungen muss man einen bräunlichen Niederschlag erwarten. Stock untersuchte z. B. die Zersetzung von Disilan durch einen elektrischen Funken und fand Zersetzung in amorphes Silicium, das sich als rehbrauner Niederschlag zeigte, und Wasserstoff. Er fand ferner, dass sich bei Erhitzung von Siliciumwasserstoffen braune feste und flüssige Produkte — höhere Siliciumwasserstoffe — bilden, welche in Natronlauge löslich sind. Schliesslich fand er allgemein bei den Siliciumwasserstoffen, dass diese beim Zusammenbringen mit Luft weissliche und braune flockige Substanzen als Zersetzungsprodukte liefern. Alle diese Niederschläge sind in Natronlauge löslich. Für die Siliciumwasserstoffe, welche in der Ringentladung gebildet werden, ergeben sich daraus einige der Prüfung zugängliche Forderungen: Erstens tritt nicht nur Bildung, sondern auch Zersetzung von Siliciumwasserstoffen ein. Schon früher war ja geschlossen worden, dass die „Lebensdauer" des „H_3" lediglich eine Folge davon sei, dass das durch die elektrische Entladung gebildete Produkt schnell wieder durch die Entladung zersetzt wird, wenn es nicht aus dem Entladungsraum entfernt wird, was durch Durchströmen erreicht werden kann oder auch durch Kondensation. Durch die Zersetzung muss sich aber der von Stock angegebene rehbraune hauchförmige Niederschlag von amorphem Silicium ergeben. Ausser der elektrischen muss sich aber noch die thermische Wirkung der Entladung — hohe Temperatur im Entladungsraum — zeigen. Die Erhöhung der Temperatur würde

[1]) J. Ogier, Ann. Chim. (5) **20**, 32. 1880. [2]) A. Besson, C. r. **154**, 1604. 1912. [3]) Stock und Somieski, loc. cit.

nach den STOCKschen Untersuchungen eine Produktion von braun aussehenden flüssigen und festen höheren Siliciumwasserstoffen zur Folge haben. Die flüchtigen Siliciumwasserstoffe würden in der Kühlung kondensiert werden und bewirken, dass das Kondensat nie ganz homogen wird. Bei den geringen Mengen, die bei einem einmaligen Clean-up gebildet werden, ist zu erwarten, dass die festen Niederschläge von amorphem Silicium und höheren Siliciumwasserstoffen erst nach einer Reihe von Versuchen sichtbar werden. Wird dann aber zwischen den Versuchen einmal Luft eingeleitet, so werden die festen höheren Siliciumwasserstoffe weisse und braune Niederschläge der Oxydationsprodukte liefern. D. h. nach mehreren Versuchsreihen müsste sich ein Niederschlag zeigen, der durch die verschiedenen Komponenten: amorphes braunes *Si*, weisse und braune Oxydationsprodukte von höheren Siliciumwasserstoffen eine gelblichbraune Farbe haben sollte. Dieser Niederschlag müsste in Natronlauge leicht, in anderen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich sein.

Tatsächlich zeigt sich auch bei der Ringentladung an dem Teil des Kühlansatzes, der zwischen Entladungsrohr und gekühltem Teil des Ansatzes liegt, ein gelblich-brauner Niederschlag in Form eines mehrere Millimeter breiten Ringes. Dieser Niederschlag liess sich in Wasser und einer Reihe anderer Lösungsmittel gar nicht, in Natronlauge leicht auflösen. Eine aus den Eigenschaften der Siliciumwasserstoffe gemachte Voraussage für das *R*-Gas ist also erfüllt.

Bei der Untersuchung des ringförmigen Niederschlags wurde ausserdem folgende Erscheinung gefunden: Der Glasteil, auf dem sich der Niederschlag befand, wurde, wie der Entladungskolben und der Kühlansatz, nach jeder Versuchsreihe bei der Vorbehandlung für die nächste Messung erwärmt. Schon beim leichten Erwärmen verschwand ein Teil des gelblich-braunen Niederschlags und der zurückbleibende Niederschlag hatte eine dunklere Farbe und war auf einen Bruchteil zurückgegangen. Gleichzeitig konnten winzige *Hg*-Tröpfchen bemerkt werden. Diese Erscheinung erinnert stark an den „gelben Schaum", den DUANE und WENDT[1]) bei dem Bombardement eines mit *Hg* abgeschlossenen Wasserstoffvolumens durch α-Strahlen gefunden hatten. Auch von S. C. LIND[2]) und von BURT und EDGAR[3])

---

[1]) DUANE und WENDT, loc. cit. [2]) S. C. LIND, J. Am. chem. Soc. 41, 531. 1919. [3]) F. P. BURT und E. C. EDGAR, Phil. Trans. (A) 216, 393. 1916.

wurde eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Das Freiwerden des Quecksilbers bei dem spurlosen Verschwinden dieses Teils des Niederschlags konnte zwar damals leicht zu seiner Deutung als Quecksilberhydrid verleiten. Nachdem aber jetzt durch die Analyse der *HgH*-Banden die Bildungswärme des *HgH*-Moleküls mit etwa 8·5 kcal bekannt ist, während die Zersetzungsreaktion, welche zudem im Zweierstoss erfolgen kann, $2\,HgH = 2\,Hg + H_2$ 80 kcal freimachen würde, ist eine Anreicherung von *HgH* auch bei der Temperatur der flüssigen Luft kaum denkbar[1]). Eine Adsorption von *HgH*-Molekülen ist nur an vereinzelten Stellen der Oberfläche denkbar, keinesfalls aber in einer Schichtdicke, die viele Moleküle stark ist, wie bei dem beobachteten Niederschlag. Da nicht genügendes Material hier vorliegt, muss auf eine richtigere Deutung dieses Niederschlags hier verzichtet werden.

Da die Siliciumwasserstoffe mit Luft feste braune und weisse Oxydationsprodukte liefern, kann ferner vorausgesagt werden, dass im Reaktionsgefäss, da in dieses Luft eingeleitet wird, um es von der Apparatur abzunehmen, sich ebenfalls ein Niederschlag von gelblichbrauner Farbe bilden sollte, und auch dieser muss in Natronlauge leicht löslich sein.

Ein solcher Niederschlag wurde denn auch in dem Reaktionsgefäss gefunden. Das Gefäss wurde mit destilliertem Wasser ausgewaschen, worin sich der Niederschlag nicht löste, mit trockener warmer Luft getrocknet und dann sanft erwärmt, um etwa noch vorhandenes *Hg* oder die eben erwähnte unaufgeklärte Verbindung zu entfernen. Der Niederschlag veränderte sich aber nicht, ein Anzeichen dafür, dass der gelbe Schaum Wendt und Landauers nur bei der „Aktivierung“ gebildet wird, dagegen nicht vom „aktiven Produkt“. Der Niederschlag liess sich leicht in Natronlauge auflösen.

Da sich die Siliciumwasserstoffe in Wasser langsam unter Bildung von Kieselsäure zersetzen, so konnte erwartet werden, dass Wasser, welches *R*-Gas enthielt bzw. enthalten hatte, Tyndall-Effekt zeigen würde. Auch dies konnte mit der üblichen Anordnung zur Feststellung des Tyndall-Effekts bestätigt werden.

Aus den bekannten Eigenschaften der Siliciumwasserstoffe hatten sich also gewisse Voraussagen für das mit „H_3“ identische *R*-Gas machen lassen, die zutreffend waren. Aus den bekannten Eigen-

---

[1]) Siehe hierzu die Diskussion Walden-Beutler und Rabinowitsch, Z. Elektrochem. **35**, 625. 1929.

schaften des „H_3" können nun gewisse — bisher noch unbekannte — Reaktionen der Siliciumwasserstoffe vorausgesagt werden, von denen die wichtigsten geprüft wurden.

Die Siliciumwasserstoffe wurden durch Einbringen von Magnesiumsilicid in Salzsäure dargestellt. Das Magnesiumsilicid wurde aus chemisch reinem SiO_2 und reinem Magnesium durch Erhitzen im Wasserstoffstrom gewonnen[1]). Zur Darstellung eines Gemisches von Siliciumwasserstoffen wurde nach den Angaben von STOCK und SOMIESKI[2]) gearbeitet. Bombenwasserstoff wurde über ein *Hg*-Sicherheitsventil durch eine Waschflasche mit Pyrogallol (zur Absorption des Sauerstoffs), eine weitere mit konzentrierter Schwefelsäure (zur Trocknung) und ein mit flüssiger Luft gekühltes Kühlrohr (zum Auffangen etwa noch vorhandener kondensierbarer Gase) in einen Rundkolben geleitet. Der Rundkolben, welcher drei Ansätze hatte, war mit konzentrierter Salzsäure gefüllt. Durch den mittleren Ansatz führte ein Rohr senkrecht nach oben, durch das mittels der in der zitierten Arbeit genau beschriebenen Vorrichtung Magnesiumsilicid in die Salzsäure in regulierbaren Mengen nach und nach eingebracht werden konnte. Die sich bildenden Siliciumwasserstoffe strömten mit dem Wasserstoff durch den dritten Ansatz des Kolbens und durch vier Waschflaschen mit Wasser in ein Kühlgefäss, wo sie durch Kühlung mittels flüssiger Luft aufgefangen wurden. Vor der Darstellung wurde 2 Stunden lang Wasserstoff durch die ganze Apparatur geleitet, um wegen der Explosionsgefahr alle Luft auszutreiben. Die kondensierten Siliciumwasserstoffe konnten durch Abziehen der flüssigen Luft leicht zum Verdampfen gebracht und zur Reaktion verwandt werden.

Folgende neue Reaktionen der Siliciumwasserstoffe wurden gefunden:

1. Reaktion mit gelbem WO_3 ergibt Reduktion zu WO_2, welches je nach der angewandten Menge blau oder grün aussah.

2. Mit Bleiacetatlösung ergibt sich Trübung durch suspendierte schwarze und bräunliche Partikel. Mit Bleiacetatpapier erfolgt Braunfärbung. Bei diesen Reaktionen wurde H_2S ganz bestimmt ausgeschaltet. Erstens durch die angewandten Reagenzien, zweitens durch einen Blindversuch: Das Gas wurde 2 Stunden lang in verdünnter

---

[1]) Nach L. GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 186ff. 1889) mit der Abänderung, dass statt des Quarzsandes chemisch reines SiO_2 (pro analysi) mit Magnesium im Wasserstoffstrom zur Reaktion gebracht wurde. [2]) STOCK und SOMIESKI, loc. cit., S. 120.

Natronlauge aufgefangen und mit der verdünnten Natronlauge die Probe auf H_2S nach E. Fischer[1]) — Methylenblaureaktion — angestellt. Der Versuch verlief vollkommen negativ. Die Anwesenheit von H_2S ist somit ausgeschlossen.

3. Einleiten der Siliciumwasserstoffe in Nesslers Reagens ergibt eine deutliche Verfärbung und spätere Ausflockung und täuscht damit die Ammoniakreaktion vor. Vermutlich handelt es sich um amorphes Silicium.

Um NH_3 kann es sich dabei nicht handeln. Erstens wird die Hauptmenge etwa durch Verunreinigungen des Magnesiumpulvers entstandenen Ammoniaks durch die HCl im Entwicklungskolben festgehalten. Zweitens dürften etwa noch übrige Spuren von Ammoniak unter keinen Umständen die vier Waschflaschen mit HCl bzw. Wasser passieren.

4. Eine Lösung von Indigoblau wird zu Indigoweiss reduziert. Während die letzte Reaktion zu erwarten war, da ja nach den Stockschen Untersuchungen $KMnO_4$ reduziert wird, sind die ersten drei Reaktionen um so bedeutungsvoller. Die Reduktion von WO_3 zu WO_2 wird also nicht nur von atomarem Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, sondern auch von den Siliciumwasserstoffen bewirkt. Wenn beim Einleiten eines Gases in Bleiacetatlösung Ausfällung und bräunliche Trübung erfolgt, so ist das nicht unbedingt ein Zeichen für die Identität des Gases mit Schwefelwasserstoff, es kann sich vielmehr auch um Silane handeln. Nesslers Reagens — und das ist das wichtigste — ist kein absolut spezifisches Reagens auf Ammoniak, sondern wirkt auch auf Siliciumwasserstoffe ein. Das letzte Ergebnis, welches am unerwartetsten ist, dürfte der schlagendste Beweis für die Identität von „H_3" mit einem oder einem Gemisch von Siliciumwasserstoffen sein. Es wurde nicht versucht, das „H_3" mit einem bestimmten Siliciumwasserstoff zu identifizieren. Es sind zwar manche Hinweise, z. B. die Verdreifachung des Druckes bei der Zersetzung, sowie die Reduktion von Kaliumpermanganat, dafür vorhanden, dass ein bestimmter Siliciumwasserstoff, nämlich Disilan, den grössten Teil des „H_3" bildet, trotzdem kann — da es sich in der elektrischen Entladung bildet — kaum angenommen werden, dass ein bestimmter Siliciumwasserstoff allein gebildet wird. Es wird sicher ein Gemisch von Siliciumwasserstoffen gebildet, das vermutlich eine ganz andere Zu-

[1]) E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2234. 1886.

sammensetzung haben wird als das beim Einbringen von Magnesiumsilicid in Säure gebildete. Es wäre gewiss interessant gewesen festzustellen, welche Siliciumwasserstoffe gerade die auffallenden Reaktionen zeigen. Eine solche Untersuchung, die naturgemäss einen grossen Arbeits- und Zeitaufwand bedeutet haben würde, ist aber zur Aufklärung des hier bearbeiteten H_3-Problems nicht nötig. Sie muss daher anderen Untersuchern überlassen bleiben, denen die in der Literatur über „H_3" angegebenen Reaktionen, die hier nicht im einzelnen behandelt wurden, ebenfalls von grossem heuristischem Wert sein sollten. Hier genügt die Aufklärung, dass in den Fällen, in denen ein dreiatomiger Wasserstoff nicht durch H_2S vorgetäuscht wurde, Siliciumwasserstoffe gebildet wurden.

Über den Vorgang selbst, durch den die Siliciumwasserstoffe aus Wasserstoff in der Entladung in Glasgefässen — oder Quarzgefässen: die MIERDELschen Versuche! — gebildet werden, kann hier wenig ausgesagt werden. Vielleicht kann eine Angabe DUFOURS[1]) einen Fingerzeig geben. Dieser berichtet die Entstehung kleiner Mengen von Monosilan beim Überleiten von Wasserstoff über geschmolzenes Silicium. Schliesslich wäre auch noch eine Hypothese von DELAPLACE[2]) zu bedenken, nach welcher die in der Ringentladung auftretende kurzwellige Strahlung, welche von THOMSON entdeckt wurde, eine Zersetzung des Glases bewirkt[3]). Solche Erklärungen bis ins einzelne hier anzugeben hätte wenig Sinn, da alles doch nur Hypothese sein würde. Wichtig erscheint dagegen, auf folgende Tatsachen kurz hinzuweisen. Die Vorbehandlung ermöglicht immer nur die Bildung einer scheinbar ganz bestimmten Menge von Siliciumwasserstoffen, danach tritt „Ermüdnng" auf. In der elektrodenlosen Entladung wird daher offenbar nur diejenige Menge von Siliciumwasserstoffen gebildet, die einem durch die Vorbehandlung reaktionsfähig gewordenen Produkt auf der Oberfläche des Entladungsgefässes entspricht. Ist das Produkt, über das keine bestimmte Aussage gemacht werden soll, verbraucht, so wird auch kein weiteres Gemisch von Siliciumwasserstoffen produziert[4]).

---

1) A. DUFOUR, C. r. 138, 1040. 1904. 2) R. DELAPLACE, C. r. 188, 708. 1929.
3) Ähnliches wird für Quarz von H. PETTERSSON (Nature 123, 346. 1929) behauptet.
4) Eine einleuchtende Erklärung der Bildungs- wie der Ermüdungsvorgänge wird durch bisher unveröffentlichte Versuche aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin nahegelegt. Dort wurde bei Untersuchungen über die Chlorknallgasreaktion gefunden, dass die Cl-Atome, falls die Reaktionsketten

Die bei der Ringentladung gefundene Abhängigkeit der „Aktivierung“ von der Vorbehandlung und die beobachtete Ermüdung wird in einem Teil der Arbeiten über „dreiatomigen Wasserstoff“ nicht berichtet. Bei diesen Arbeiten wurden aber zur Darstellung des „H_3“ andere Entladungsarten[1]) benutzt, und hierin dürfte der Unterschied im Verhalten der Aktivierung begründet sein. Der prinzipielle Unterschied besteht in der Anwendung von Elektroden, an die ein hohes Wechselfeld gelegt ist. Die wichtigste Ausführungsform ist die Ozonisatorröhre, die teils eine Innen- und eine Aussenelektrode haben, teils auch zwei Aussenelektroden, so dass sich immer wenigstens zwischen einer Elektrode und dem Entladungsraum die Glaswand der Röhre befindet. Wenn nun in solchen Röhren keine Ermüdung gefunden wird, so ist dies erstens ein Beweis, dass das gebildete Produkt kein Schwefelwasserstoff ist, zweitens wird durch die Entladung offenbar dauernd das geleistet, was bei der Ringentladung durch die Vorbehandlung geschieht, nämlich die Ermöglichung der Siliciumwasserstoffbildung. Der Grund hierfür ist sicherlich in elektrolytischen Vorgängen zu suchen, derart, dass durch diese entweder aus dem Glas dasjenige Produkt an die Oberfläche geschafft wird, welches mit Wasserstoff in der Entladung Siliciumwasserstoff bilden kann, oder dass ein Produkt von der Oberfläche entfernt wird, welches den

der Chlorknallgasreaktion nicht durch Sauerstoff abgebrochen werden, an die Glaswand gehen und mit dieser unter Bildung von Chlorsilicium- und Chlornatriumverbindungen reagieren. Es findet also dabei eine Siliciumchloridbildung statt, die der Siliciumwasserstoffbildung völlig analog ist. Ähnliche Siliciumchloridbildung wurde von SCHUMACHER und STIEGER (Z. physikal. Ch. (B) **7**, 369. 1930) beobachtet. Herr Prof. M. BODENSTEIN, dem ich für die Mitteilung dieser Ergebnisse zu grossem Dank verpflichtet bin, war so freundlich, mich darauf hinzuweisen, dass die Siliciumwasserstoffbildung möglicherweise darauf beruhen kann, dass ja bei allen Hyzonisierungsverfahren H-Atome produziert werden, die mit dem SiO_2 der Glaswand reagieren und Silane ergeben könnten. Die Vorbehandlung und die Ermüdung wird dann auch verständlich: mit dem Na der Glaswand kann H nicht reagieren, so dass das Na an der Oberfläche adsorbiert bleibt und diese vergiftet, bis es in die Oberfläche einsinkt oder wegelektrolysiert wird. Vielleicht lässt sich diese sehr einleuchtende Erklärung durch Untersuchungen in Quarzgefässen bestätigen, da diese danach keine Ermüdungserscheinungen geben dürften. Solche Untersuchungen sind in Angriff genommen.

[1]) Die Arbeiten, in denen „Hyzon“ durch Überleiten von Wasserstoff über glühende Metalle gewonnen wurde, brauchen nicht in Betracht gezogen zu werden, da in diesen Fällen die BACH-PANETHsche Erklärung als Schwefelwasserstoffbildung aus in den Metallen enthaltenen Verunreinigungen hinreichend und wahrscheinlich ist.

genannten Bildungsprozess hemmen würde. Dass sich wesentliche elektrolytische Prozesse in einer Glaswand beim Durchgang einer Entladung abspielen, dürfte nach den eingehenden Untersuchungen Taylors[1]) nicht mehr zu bezweifeln sein. Um welche elektrolytischen Vorgänge es sich im einzelnen handelt, kann jetzt noch nicht mit genügender Sicherheit gesagt werden. Es kann aber auch ohne genauere Kenntnis dieser elektrolytischen Prozesse als sicher erscheinen, dass sie in der Ringentladung — wenn überhaupt — nur in verschwindendem Masse vorkommen und damit wird der Unterschied der Entladungsarten verständlich.

Nun sind aber in einigen Fällen — den Arbeiten des Panethschen Kreises — starke Ermüdungserscheinungen und sogar die Abhängigkeit der Aktivierungsintensität von dem Schwefelgehalt des Glases nachgewiesen worden. Warum tritt nun in diesen Fällen Ermüdung bei der Ozonisatorentladung auf? Allem Anschein nach ist hier überhaupt kein Siliciumwasserstoff, sondern tatsächlich bloss Schwefelwasserstoff gebildet worden. Auch hierfür dürfte der Grund wieder in den Anregungsbedingungen liegen. Wenn auch bei den genannten Arbeiten die gleiche Entladungsart benutzt worden war, so waren doch die elektrischen Verhältnisse nicht die gleichen. Es ist überhaupt sehr bedauerlich, dass die Arbeiten über die „H_3“-Bildung, selbst wenn sie die gleiche Entladungsart verwenden, doch nie in allen wesentlichen Bedingungen, wie Feldstärke, Stromstärke, Periodenzahl usw. genau übereinstimmen, so dass sie kaum direkt miteinander vergleichbar sind. Wenn aber — wie oben ausgeführt — elektrolytische Vorgänge im Glase eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Siliciumwasserstoffen in der Entladung spielen, so ist zu erwarten, dass diese wiederum stark abhängig von den elektrischen Bedingungen sind. Diese Abhängigkeit könnte einmal darin bestehen, dass erst oberhalb einer gewissen Grenze der Feld- oder der Stromstärke oder ähnliches die Möglichkeit der Siliciumwasserstoffbildung eintritt. Sie kann aber auch lediglich in der Abhängigkeit der Aktivierungsintensität von einem der elektrischen Faktoren bestehen. Im ersten Falle würden die Panethschen Ergebnisse dadurch bedingt sein, dass überhaupt keine Siliciumwasserstoffe gebildet wurden; im zweiten Falle dadurch, dass nur so geringe Mengen gebildet wurden, dass diese auch mit den verwendeten sehr empfindlichen Indicatoren

[1]) J. Taylor, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 252. 1929.

nicht nachweisbar waren. In beiden Fällen würden die beobachteten Erscheinungen durch die H_2S-Bildung bewirkt werden, die wiederum von dem Gehalt an Schwefelverunreinigungen abhängen und damit auch „Ermüdung" zeigen müssten. Auffallend ist ja, dass in den Fällen, in denen keine Ermüdung gefunden wurde, die „Ammoniakbildung" durch NESSLERs Reagens „nachgewiesen" wurde[1]). Bei den Arbeiten des PANETHschen Kreises ist dagegen die „Ammoniakbildung" oder exakter ein positiver Verlauf der NESSLERschen Reaktion nicht gefunden worden, wenigstens wird dies nicht berichtet. (Die Kontrolle des GRUBBschen Versuches behandelt einen ganz anderen Fall und kommt hier nicht in Frage.) Da aber die NESSLERsche Reaktion — wie oben gezeigt wurde — bei Siliciumwasserstoff positiv ausfällt, dürfte hierin eine starke Stützung der Auffassung liegen, dass bei den PANETHschen Versuchsbedingungen gar kein oder zu wenig Siliciumwasserstoff gebildet wurde.

Auf die elektrolytischen Vorgänge in Glas oder Quarz wurde bereits bei einer anderen Gelegenheit hingewiesen, nämlich bei der Entgasung von Glaswänden durch eine Aussenelektrodenentladung[2]). Es liegt vielleicht nahe anzunehmen, dass das Freiwerden von adsorbierten H-Atomen durch elektrolytische Vorgänge und die Möglichkeit der Bildung von Siliciumwasserstoffen eng miteinander verknüpft sind. Vielleicht in dem Sinne, dass die Adsorption von H-Atomen durch „Besetzung" der Oberfläche die Bildung von Siliciumwasserstoffen verhindert. Daraufhin deutet die Arbeit von ANDEREGG und HERR[3]), die einzige Arbeit, in welcher „Ammoniakbildung" und gleichzeitig „Ermüdung" beobachtet wurde. Diese Autoren benutzten eine mit Glaswolle gefüllte Röhre, in der sie Nachlassen der „Ammoniakbildung" fanden. Diese „Ermüdung" konnte — ebenso wie die Ermüdung beim Clean-up-Phänomen — durch längeres Ausruhen der Apparatur oder durch Einlassen von Luft, oder durch Entladung in Stickstoff rückgängig gemacht werden. Während letzteres nicht einwandfrei sein dürfte, da durch Entladung in Stickstoff vielleicht Stickstoff adsorbiert werden und bei der folgenden Wasserstoffentladung wirklich Ammoniak bilden konnte, sind die anderen Methoden, die Ermüdung zu beseitigen, so übereinstimmend mit den Erfahrungen über die Adsorption von H-Atomen, dass ein ursächlicher Zusammenhang

[1]) Mit Ausnahme der Arbeit von SEUFERLING, bei welcher dieser Versuch anscheinend leider gar nicht gemacht wurde. [2]) Siehe die gleichzeitige Arbeit des Verfassers in den Ann. Physik. [3]) ANDEREGG und HERR, loc. cit.

wahrscheinlich erscheint. Da die elektrolytischen Vorgänge in einem Pfropfen Glaswolle zwischen zwei Elektroden bei gleichzeitiger Entladung in Wasserstoff zwischen den Elektroden sicherlich nicht annähernd so stark sein werden wie in einer zusammenhängenden Glaswand, durch welche die ganze Entladungsstromstärke teils als Verschiebungsstrom, teils als elektrolytischer Leitungsstrom hindurchgeht, ist es verständlich, dass die elektrolytischen Vorgänge, welche sonst bei der stillen Entladung die Bildung von Siliciumwasserstoffen ermöglichen, nicht stark genug sind, die Ermüdung zu verhindern. Unaufgeklärt bleibt dann, dass überhaupt „H_3" ohne Vorbehandlung gebildet wird. Hier könnte eine „Vorbehandlung" durch thermische Effekte, bedingt durch die Entladungstemperatur, bestehen. Wahrscheinlich spielen thermische Wirkungen auch sonst bei den Ozonisatorentladungen eine wesentliche Rolle neben den elektrolytischen Vorgängen, so dass auch hier nur dann völlige Klarheit über die Einzelvorgänge gewonnen werden kann, wenn es gelungen sein wird, diese scharf voneinander zu trennen.

Die Ausbeute von „H_3" ist bei den hier berichteten Untersuchungen am Prozentsatz gemessen ausserordentlich viel grösser als bei den früheren. Eine Ausbeute von etwa 30% des ursprünglichen Gasinhaltes war bei der Ringentladung leicht zu erreichen; in manchen Fällen wurde sogar fast die gesamte Wasserstoffmenge in rekondensierbares Gas verwandelt. Bei allen bisherigen Untersuchungen hatte dagegen die Ausbeute die Grössenordnung von nur 0·01%. Die exakteste unter allen früheren Ausbeutebestimmungen dürfte die von Seuferling sein, welcher sogar nur $5 \cdot 10^{-4}$ (bzw. $6{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$) Volumproz. als Ausbeute angibt. Elliot fand zwar grössere Ausbeuten — maximal 1% —, jedoch sind dessen Angaben ohne grössere Bedeutung, da seine Versuchsanordnung zu grosse Fehlerquellen enthält[1]). Abgesehen davon sind seine Ausbeuten durchschnittlich 100mal geringer als die jetzt gefundenen.

Bei dem Vergleich der absoluten Menge von „H_3", welche bei den verschiedenen Arbeiten gefunden wurde, ergeben sich grosse Schwierigkeiten. Entweder wurde nämlich die Ausbeute durch colori-

[1]) Erstens ist bei der Elliotschen Apparatur die Mitwirkung von atomarem Wasserstoff nicht ausgeschlossen, wie Seuferling richtig betont, zweitens auch nicht die Verdampfung von Schwefel in die Entladungsröhre hinein, wodurch triviale Bildung von H_2S aus Schwefel und Wasserstoff in der Entladung eintreten kann.

metrische Messung der H_2S-Bildung oder der NH_3-Bildung festgestellt. In den meisten Fällen wurden dabei zwei Dinge aufeinander bezogen, die sich nicht vergleichen lassen. Wenn die Braunfärbung von Bleiacetatpapier ganz oder teilweise durch Siliciumwasserstoffe und nicht durch H_2S verursacht ist, so kann der Grad der Braunfärbung natürlich nicht mit dem verglichen werden, welcher durch eine bekannte Menge von H_2S bewirkt wird. Im Falle der Ausbeutebestimmung durch colorimetrische Messung der NESSLERschen Reaktion ist überhaupt kein Vergleich möglich, da hier die Gelbfärbung nicht einmal teilweise durch Ammoniak bedingt ist, sondern nur durch Siliciumwasserstoff. Auf die Angaben der auf solche Weise bestimmten Ausbeuten näher einzugehen, dürfte daher kaum Sinn haben. Nur in einem Falle, nämlich der SEUFERLINGschen Arbeit liegen exakte und vergleichbare Angaben vor. SEUFERLING bestimmte die Menge von „H_2S" mikrogasvolumetrisch. Er kondensierte mittels flüssiger Luft das gebildete „H_2S" in eine Kapillare, welche dann an einem Ende zugeschmolzen, nachher im Hochvakuum bis auf den festgefrorenen „Schwefelwasserstoff" leergepumpt und schliesslich am anderen Ende abgeschmolzen wurde. Diese Kapillare wurde dann auf Zimmertemperatur gebracht und ein Ende unter Quecksilber geöffnet, so dass die Länge des vom Quecksilber nicht erfüllten Gasraumes bei bekanntem Durchmesser der Kapillaren das Volumen des durch flüssige Luft kondensierten Gases bei Zimmertemperatur in einfacher Weise zu berechnen gestattete. Er untersuchte die Ausbeute, wenn er „aktivierten Wasserstoff" allein durch die Kapillare strömen liess, und zweitens wenn er den „aktivierten Wasserstoff" vorher über Schwefel strömen liess. Im ersten Falle ergab sich z. B. ein Volumen von $1\cdot82\ mm^3$ — auf Normalbedingungen reduziert — oder etwa $8\cdot10^{-8}$ Mol, im zweiten etwa $6\cdot10^{-7}$ Mol; die maximale Ausbeute, die er findet, ist rund 10^{-6} Mol[1]). Eine direkte Angabe über die gebildete Menge von „H_3" ist offenbar nur durch die Versuche gegeben, bei denen der „aktive Wasserstoff" nicht über Schwefel geleitet wurde. In diesen Fällen waren die Ausbeuten $8\cdot10^{-8}$ und rund $6\cdot10^{-8}$ Mol. Die bei der Ringentladung erreichte maximale

[1]) SEUFERLING hat die Ausbeute in Mikrogramm angegeben unter der Voraussetzung, dass das kondensierte Gas allein aus Schwefelwasserstoff bestünde. Da dies nach der vorliegenden Arbeit nicht mehr aufrechtzuerhalten ist, erscheint es richtiger, die Ausbeute auf Mol umzurechnen, wodurch jede Hypothese über die Zusammensetzung des kondensierten Produkts vermieden wird.

Ausbeute war 10^{-5} Mol, also rund 100mal so gross. Im Durchschnitt wurde allerdings mit Ausbeuten von $5 \cdot 10^{-6}$ Mol gearbeitet und die bei einem Clean-up gebildete Menge betrug durchschnittlich $2 \cdot 10^{-6}$ Mol. Diese Ausbeuten sind also in allen Fällen weitaus grösser und es ist daher verständlich, dass erst bei diesen grösseren Ausbeuten eine Identifikation des „H_3" erfolgte.

Dass Seuferling bei Schwefelvorlage eine 10 bis 20fache Ausbeute an kondensierbarem Gas fand, scheint zunächst gegen die Annahme zu sprechen, dass das „H_3" zum grössten Teil aus Disilan besteht. Bestände es ganz daraus, und würde das Disilan sich quantitativ mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff umsetzen, so müsste die Menge kondensierbaren Gases bei Schwefelvorlage volumetrisch gemessen dreimal so gross sein wie ohne Schwefelvorlage, keinesfalls aber mehr. Nun ist erstens schon darauf hingewiesen worden, dass das „H_3" kein reines Disilan, sondern ein Gemisch aus diesem und anderen Siliciumwasserstoffen ist, wodurch schon eine grössere Volumenvervielfältigung als um das Dreifache möglich wird. Der wichtigste Grund aber liegt in der Art, wie das kondensierbare Gas vom normalen Wasserstoff isoliert wurde: bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde ja auf Hochvakuum ausgepumpt. Der Dampfdruck des Disilans bei der Temperatur der flüssigen Luft ist noch nicht genau bekannt, vermutlich ist er grösser als derjenige von Schwefelwasserstoff bei der gleichen Temperatur. Ist dies der Fall — und hier ergibt sich ein neues Kriterium für die Richtigkeit der Identifikation des „H_3" mit Disilan, die aber speziellen Untersuchungen über Siliciumwasserstoffe vorbehalten werden muss — dann wird bei der Isolierung des kondensierten Gases mehr „H_3" weggepumpt als H_2S. Die Ausbeuten ohne Schwefelvorlage werden dann bei der Isolierung durch das Auspumpen in viel höherem Masse verringert als diejenigen mit Schwefelvorlage, so dass die ersteren Ausbeuten relativ zu klein ausfallen und gar nicht mit den Ausbeuten bei Schwefelvorlage verglichen werden können. Da ferner das Verhältnis der so isolierten Ausbeuten von der Dauer und der Art der Evakuierung abhängen muss, so kann vorausgesagt werden, dass dies Verhältnis der Ausbeuten bei verschiedenen Versuchen verschieden sein wird. Genau das wird auch von Seuferling angegeben, der einmal ein Verhältnis von 21·6:2·8, das andere Mal von 37·1:2·0 findet. Also, auch diese Ergebnisse sind durch die Identifikation von „H_3" mit Siliciumwasserstoff einfach erklärbar.

Zum Abschluss sei noch ein experimentelles Ergebnis kurz betrachtet, welches durch die Identifikation des „H_3“ mit Siliciumwasserstoff eine Erklärung findet und bisher noch nicht erwähnt wurde. Das ist die merkwürdige Feststellung von E. G. Wiley und E. K. Rideal[1]), die beim Zusammenbringen von „H_3“ mit molekularem Stickstoff „Bildung von Ammoniak“ beobachteten, nachgewiesen an der Nesslerschen Reaktion, welche oben als zweideutig erkannt wurde. Beim Zusammenbringen von „H_3“ mit aktivem Stickstoff fanden diese Forscher aber keine „Ammoniakbildung“. Wenn es sich um Schwefelwasserstoff gehandelt hätte, so wäre in keinem Falle Ammoniakbildung bzw. positiver Ausfall der Nesslerschen Reaktion zu erwarten gewesen. Wäre der „hyzonisierte Wasserstoff“ wirklich dreiatomiger Wasserstoff gewesen, so hätte man im ersten Falle aus oben bereits angeführten Gründen kaum eine Ammoniakbildung in merkbarer Ausbeute erwarten können, dagegen wohl im zweiten Falle. Es tritt also gerade das Entgegengesetzte ein, was man erwarten müsste. Da der „aktivierte Wasserstoff“ aber in Wirklichkeit aus einem Gemisch von Siliciumwasserstoffen besteht, werden die Ergebnisse verständlich. Im ersten Fall geht überhaupt keine Ammoniakbildung vor sich, aber die Siliciumwasserstoffe täuschen eine solche bei der Nesslerschen Reaktion vor. Im zweiten Falle reagieren die Siliciumwasserstoffe offenbar mit dem aktiven Stickstoff, wobei ein Reaktionsprodukt entsteht, das mit Nesslers Reagens nicht die „Ammoniakreaktion“ zeigt. Was dabei entsteht, ist für das hier behandelte Problem unwichtig; bei späteren Untersuchungen über Siliciumwasserstoffe sollte man aber ihr Verhalten beim Zusammentreffen mit aktivem Stickstoff untersuchen, dann würde auch diese Einzelheit restlos aufgeklärt werden.

Es finden also alle experimentellen Einzelheiten, die sich bei den Untersuchungen über die Eigenschaften und das Verhalten des in der elektrischen Entladung gebildeten „dreiatomigen Wasserstoffs“ ergeben haben, eine einfache Erklärung durch die Identifikation dieses „hyzonisierten Wasserstoffs“ mit Siliciumwasserstoffen. Auch alle die Tatsachen, die bisher unverständlich waren, sind jetzt aufgeklärt. Aber es ist nicht nur gezeigt worden, dass diese Identifikation eine hinreichende Erklärung gibt, sondern auch, dass die Identität des „H_3“ mit Siliciumwasserstoff exakt bewiesen ist. Das bedeutet

[1]) E. G. Wiley und E. K. Rideal, loc. cit.

natürlich nicht, dass nicht in Ausnahmefällen auch in der elektrischen Entladung „H_3" durch Bildung von Schwefelwasserstoff vorgetäuscht werden kann; bei genügendem Gehalt des Glases an Schwefelverunreinigungen dürfte dies durch die Arbeiten des PANETHschen Kreises sogar als sehr wahrscheinlich gelten. Bei reinen Verhältnissen aber handelt es sich immer um Siliciumwasserstoffe. Ganz exakt kann gesagt werden, dass in allen den Fällen, in welchen aus einer besonderen Reaktionsfähigkeit eines irgendwie aktivierten Wasserstoffs auf die Existenz von neutralem dreiatomigem Wasserstoff geschlossen wurde, durch die Aktivierung entweder — bei Schwefelverunreinigungen — Schwefelwasserstoff oder — bei reinen Verhältnissen — Siliciumwasserstoffe gebildet wurden. Aus allen Arbeiten über dreiatomigen Wasserstoff kann aber jetzt der Schluss gezogen werden, dass sie restlos aufgeklärt sind und keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines dreiatomigen neutralen Wasserstoffs geliefert haben. Aus der Tatsache, dass die grosse Zahl von Untersuchungen, in denen versucht wurde, ein neutrales dreiatomiges Wasserstoffmolekül nachzuweisen, dieses Ziel nicht erreichten, folgt weiterhin eine grosse Wahrscheinlichkeit, dass ein solches Molekül gar nicht existenzfähig ist.

Zusammenfassung.

Bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff entsteht unter Umständen ein kondensierbares Gas, das nicht identisch ist mit atomarem Wasserstoff, dagegen die Reaktionen des sogenannten „H_3" zeigt. Es ist identisch mit einem Gemisch von Siliciumwasserstoffen, das zu einem wesentlichen Teil aus Disilan besteht.

Das „H_3"-Problem ist dahin aufgeklärt, dass in allen den Fällen, wo dreiatomiger Wasserstoff gebildet wird in Wirklichkeit entweder Schwefelwasserstoff oder Siliciumwasserstoffe — vielleicht in Ausnahmefällen beides — gebildet werden.

Als Nebenergebnisse wurden folgende Reaktionen eines Gemisches von Siliciumwasserstoffen gefunden: Reduktion von WO_3 zu WO_2, Braunfärbung eines mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrierpapiers (Vortäuschung von Schwefelwasserstoff) und vor allem anscheinend positive Reaktion mit NESSLERS Reagens (Vortäuschung von Ammoniak).

Die Ausführung der Arbeit wurde durch Mittel der JOHANN-HAMSPON-Stiftung ermöglicht, für deren Bereitstellung der Verfasser zu Dank verpflichtet ist.

Die spektroskopischen Hilfsmittel stellte die HELMHOLTZ-Gesellschaft zur Verfügung.

Für Kontrollierung sämtlicher Messungen und Versuche ist der Verfasser den Herren cand. phil. BODDENBERG und KERN zu Dank verpflichtet[1]).

[1]) Angesichts der vielen Fehlschlüsse, welche bei früheren Bearbeitungen des hier behandelten Problems von anderen Verfassern durch nicht einwandfreie Versuche oder Versuchsanordnungen verursacht worden sind, wurde grösstes Gewicht darauf gelegt, objektive und subjektive Fehlerquellen auszuschalten. Sämtliche Messreihen wurden daher in grösserer als sonst üblicher Zahl wiederholt und erst dann benutzt, wenn sie durch verschiedene Beobachter reproduziert worden waren. Die Zahl und Art der Leerversuche ist bedeutend grösser gewesen, als aus der Arbeit hervorgeht. Sie wurden nicht immer einzeln angegeben, um den Umfang der Arbeit nicht noch mehr zu vergrössern. Die einzigen fehlenden Leerversuche sind Versuche in *Si*-freien Gläsern, die mangels solcher Gläser nicht möglich waren. Der Verfasser behält sich solche Untersuchungen aber vor, falls die — von technischer Seite in Angriff genommene — Herstellung solcher Gläser gelingen sollte. Die Versuche über die Reaktionen der Siliciumwasserstoffe wurden im Chemischen Institut der Universität Köln mit Hilfe und unter Kontrolle von Herrn Dr. H. BERGER ausgeführt, dem der Verfasser auch für die Kontrolle aller anderen Reaktionen zu grossem Dank verpflichtet ist.

Köln, Physikalisches Institut der Universität.
Dezember 1930.

Überhitzung und intensive Trocknung von Flüssigkeiten.

Von

Ernst Cohen und W. A. T. Cohen-de Meester.

(Eingegangen am 10. 11. 30.)

Es wird untersucht inwiefern die Art und Weise des Erhitzens Einfluss übt auf die von BAKER und von SMITS als „Siedetemperatur" bezeichnete Grösse scharf getrockneter Flüssigkeiten.

Einleitung.

Die im Jahre 1922 von H. B. BAKER[1]) veröffentlichten Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Eigenschaften von Flüssigkeiten haben in hohem Mass die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf sich gelenkt. Seine Versuche ergaben, dass, wenn z. B. Benzol, welches während $8^1/_2$ Jahren über Phosphorpentoxyd getrocknet war, in einer Kochflasche aus Jenaer Glas in einem Ölbade erhitzt wird, ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer eine um 26° höhere Temperatur zeigte, wenn regelmässige Dampfbildung in der Flüssigkeit stattfand, als der Siedetemperatur des Benzols bei 1 Atm. Druck entsprach. Dieselbe Erscheinung trat bei zahlreichen anderen von ihm untersuchten Flüssigkeiten ein. Die nachstehende Tabelle 1 enthält BAKERS Resultate.

Tabelle 1.

	Dauer der Trocknung Jahre	Ursprüngl. Sdp. in Grad	Neuer Sdp. in Grad	Erhöhung in Grad
Brom	8	63	118	55
Quecksilber	9	358	420 bis 425	62
Hexan	$8^1/_2$	68·4	82	14
Benzol	$8^1/_2$	80	106	26
Schwefelkohlenstoff	1 + 27	49·5	80	30
Kohlenstofftetrachlorid	9	78	über 112	34
Diäthyläther	9	35	83	48
Methylalkohol	9	66	über 120	54
Äthylalkohol	9	78·5	138	60
Propylalkohol	9	95	134	39

[1]) H. B. BAKER, J. chem. Soc. London **121**, 568. 1922.

Zu demselben Ergebnis gelangte A. SMITS bei einer teilweisen Wiederholung dieser Versuche[1]).

Seitdem ist das Resultat der genannten Untersuchungen und deren Erklärung von mehreren Seiten angezweifelt worden[2]). So z. B. in letzter Zeit von S. LENHER, welcher den Nachweis führte, dass auch nicht getrocknete Flüssigkeiten, falls dieselben in einem Gefäss erhitzt werden, welches sich in einem Flüssigkeitsbad befindet, dieselben Erscheinungen zeigen, wie intensiv getrocknete, mit anderen Worten, dass die Tatsache, dass z. B. ein in intensiv getrocknetes Benzol getauchtes Thermometer 26° höher anzeigt, wenn regelmässige Dampfbildung in der Flüssigkeit stattfindet, als der Siedetemperatur des Benzols bei 1 Atm. Druck entspricht, nicht nur auf Rechnung des intensiven Trocknens zu setzen ist.

Sowohl die BAKERschen Versuche wie auch die Widersprüche, welche zwischen diesen und denen von SMITS, als auch die, welche zwischen den Mitteilungen von LENHER und denen von SMITS vorzuliegen scheinen, veranlassten uns, das Problem näher zu studieren, um durch eigene Versuche einen Einblick in den Tatbestand zu gewinnen.

I. Das vorliegende Material.

1. Vorauszuschicken ist, dass, während BAKER zu seinen Versuchen stets Kolben benutzte, SMITS sich etwa 2 cm weiter Röhren bediente, LENHER dagegen beide Arten von Gefässen verwandte. Sämtliche Autoren unterwarfen ihre Gefässe einer gründlichen Reinigung durch Verwendung geeigneter Flüssigkeiten bzw. durch Erhitzen bis zum Erweichen des Glases. Über die Verwendung von Kolben schreibt uns Kollege BAKER: „Ich habe niemals versucht, die Erhitzung der Flüssigkeiten in engen Röhren auszuführen, sondern stets in Kolben von 100 bis 200 cm³ Volumen. Enge Röhren würden Überhitzung erzeugen.“

2. Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Art und Weise des Erhitzens der zu untersuchenden Flüssigkeit.

---

[1]) A. SMITS, J. chem. Soc. London **125**, 1068. 1924.

[2]) A. SMITS, J. chem. Soc. London **1928**, 2399, speziell S. 2407. LENHER und FARRINGTON DANIELS, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 606. 1928. LENHER, J. Am. chem. Soc. **51**, 2948. 1929. Nature **123**, 907. 1929. J. physical Chem. **33**, 1579. 1929. TIMMERMANS, Bl. Soc. chim. Belg. **38**, 160. 1929. BRISCOE, PEEL und ROBINSON, J. chem. Soc. London **1929**, 368. J. W. SMITH, J. chem. Soc. London **1929**, 788. MANLEY, Nature **123**, 907. 1929.

1. Erhitzen in einem Flüssigkeitsbad.

3. Baker verwandte dazu in allen seinen Versuchen ein Ölbad. Während Smits[1]) in den Versuchen, welche er mit Baker zusammen ausführte, das nämliche Erhitzungsverfahren benutzte, wendet er sich gegen dasselbe in seiner Kritik[2]) der Lenherschen Studien, in welchen bei manchen Versuchen diese Art und Weise des Erhitzens verwendet wurde. Smits betonte, dass Erhitzen in einem Flüssigkeitsbad stets zu einer Überhitzung führt, falls nicht folgenden Anforderungen Genüge geleistet wird:

a) Es muss, wenn möglich, eine poröse feste Substanz auf dem Boden des Siedegefässes zugegen sein.

b) Das Flüssigkeitsniveau in dem Bade soll niedriger stehen als das in dem Siedegefäss.

c) Die Badtemperatur soll die der Flüssigkeit in dem Siedegefäss niemals mehr als einige wenige Grad übertreffen.

d) Man soll die Flüssigkeit in dem Siedegefäss niemals abkühlen, um sie dann wieder zu erhitzen.

Zwar äussert Smits sich gelegentlich seiner Kritik der Lenherschen Versuche folgenderweise: „Die Hauptsache ist, dass die durch ein Heizbad bewirkte Erhitzung in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wird. Der Verfasser hat dies sorgfältig bei den in Gemeinschaft mit Prof. Baker ausgeführten Versuchen beachtet.“ Indes findet man in der betreffenden Mitteilung keine Andeutung, dass Smits es damals notwendig erachtete, diese Fürsorge zu nehmen.

4. Bei Bakers Versuchen gestaltete sich die Beachtung der genannten Punkte folgendermassen:

Zu a). In seiner Mitteilung „Change of Properties of substances on Drying“[3]) sagt Baker auf S. 568: „Jeder Kolben wurde mit Stücken geschmolzenen Quarzes beschickt, um der gewöhnlichen Überhitzung vorzubeugen.“ Auf S. 569 der genannten Abhandlung findet man den Passus: „Stücke geschmolzenen und vorher ausgeglühten Quarzes wurden auf den Boden jeden Gefässes gegeben.“ Hierzu ist zu bemerken, dass bekanntlich durch den Glühprozess die die Überhitzung vorzubeugende Wirkung des verwendeten Siedeerleichterers aufgehoben wird.

Zu b) und c). Über Punkt b) spricht Baker in seinen Veröffentlichungen nicht, während er wohl dafür Sorge trug (Punkt c), dass

[1]) Smits, J. chem. Soc. London **123**, 1223. 1923. [2]) J. physical Chem. **34**, 1861. 1930. [3]) J. chem. Soc. London **121**, 568. 1922.

die Temperatur des Flüssigkeitsbades nicht stark von der der zu untersuchenden Flüssigkeit verschieden war.

Zu d). In den BAKERschen Versuchen wurde, soweit ersichtlich, dieser Bedingung Genüge geleistet.

2. Erhitzen auf freier Flamme.

5. Ausser bei den bereits oben erwähnten Versuchen, welche SMITS mit BAKER zusammen ausführte[1]), hat ersterer sich stets einer freien Flamme (eines Mikrobrenners) bedient. Dabei hat er indes übersehen, dass auch bei dieser Art und Weise des Erhitzens, seiner eigenen Aussage nach, Überhitzung eintreten kann, falls nicht den oben genannten Punkten a) und d) Genüge geleistet wird. Nirgends erwähnt er in seinen Versuchen, dass er sich irgendeines Siedeerleichterers bedient habe, während er sehr ausführlich Versuche beschreibt[2]), in denen er die betreffende Flüssigkeit mehrmals abkühlte und später wieder erhitzte.

Weitere Widersprüche zwischen den Bakerschen und Smitsschen Ergebnissen.

6. SMITS beschreibt[2]) folgenden Versuch: „23. Februar 1923. Die Temperatur der siedenden und destillierenden Flüssigkeit (Benzol) zeigte einen Anstieg bis 87°, während die Temperatur des Dampfes bis 85° stieg. Nach diesem Versuch entstand ein Riss in der Kapillare als dieselbe wieder abgeschmolzen wurde und trotzdem sie sofort wieder geschlossen wurde, war etwas feuchte Luft eingedrungen. Dieser Unglücksfall zeitigte ein sehr interessantes Ergebnis, das mit einem Resultat von BAKER völlig in Einklang war. Nach einem Monat wurde der Versuch mit dem folgenden Ergebnis wiederholt. 23. März 1923. Die Temperatur der siedenden und destillierenden Flüssigkeit stieg während der Destillation nur auf 81·5° und die Temperatur des Dampfes bis 80·9°. Folglich war der durch 9monatige intensive Trocknung entstandene Effekt fast völlig verschwunden.“ SMITS betrachtet das Ergebnis dieses Versuchs als „völlig im Einklang mit einem Resultat von BAKER“. Schlägt man aber dessen Originalmitteilung nach, so findet sich dort[3]) folgender Passus: „Benzol von Kahlbaum bezogen, hatte einen Siedepunkt von 79·5° C. Es wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet und in den Apparat destil-

[1]) J. chem. Soc. London **123**, 1223. 1923. [2]) J. chem. Soc. London **125**, 1068. 1924, speziell S. 1074. [3]) J. chem. Soc. London **121**, 568. 1922, speziell S. 570.

liert. Der Apparat war mit zwei Thermometern versehen. Die Temperatur des Ölbades wurde ganz langsam gesteigert. Als dieselbe 105° C erreicht hatte, war deutliche Verdampfung erkennbar und man sah die Flüssigkeit von dem oberen Thermometer abtropfen, das konstant 80° zeigte ... Die Flüssigkeit siedete ganz ruhig bei 106°. Ein Teil dieser Flüssigkeit wurde aus dem Apparat in eine Vorlage abdestilliert und während eines Tages feuchter Luft ausgesetzt. Der Siedepunkt erwies sich dann als 105°. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser geschüttelt, und es zeigte sich, dass das Wasser durch die Benzolschicht hindurch weggedampft werden konnte, wobei nur schwache Verdampfung des Benzols auftrat."

Baker kommt also zu dem entgegengesetzten Resultat wie Smits[1]).

Weitere Bemerkungen.

7. Von den Bemerkungen, zu denen die Arbeiten von Baker und von Smits Anlass geben, seien hier vorläufig nur folgende genannt:

Welche Temperatur Baker[2]) als Siedetemperatur der untersuchten Flüssigkeiten betrachtet, ergibt sich aus dem Passus: „In jedem Falle zeigte der durch Blasenbildung in der erhitzten Flüssigkeit kenntliche Siedepunkt eine beträchtliche Erhöhung von 30° bis 60°."

Lenher[3]) hat mit Recht darauf hingewiesen, dass es irreführend ist, diese Temperatur mit dem Namen Siedetemperatur zu bezeichnen. Baker gibt in seiner ersten Abhandlung die Tabelle, welche wir oben bereits reproduziert haben. Da sich aus seiner Mitteilung nicht ergibt, ob die Zahlenwerte unter der Bezeichnung „ursprünglicher Siedepunkt" in demselben Apparat unter denselben Verhältnissen (Erhitzen in einem Ölbad) wie die in der Kolumne „neuer Siedepunkt" angeführten, ermittelt wurden, verlieren die Zahlen, welche als „Erhöhung" angedeutet werden, ihre Bedeutung. Dass man hier nicht von einer Erhöhung des Siedepunktes reden darf, ist evident. Auch das Fehlen irgendwelcher Angabe der Temperatur des Dampfes der betreffenden erhitzten Flüssigkeiten vor und nach dem Trocknen macht den Wert dieser Tabelle illusorisch. Dies wird sich auch aus unseren eigenen, weiter unten zu beschreibenden Versuchen näher zeigen.

---

[1]) Äthyläther sowie drei von Baker untersuchte Alkohole zeigten das von Smits beim Benzol beobachtete Verhalten. [2]) Baker, J. chem. Soc. London 121, 568. 1922. [3]) Lehner, J. physical Chem. 33, 1579. 1929, speziell S. 1581.

Eigene Versuche.

8. Die Literatur über Siedeverzögerung reiner Flüssigkeiten ist bereits sehr alt. Eine dankenswerte Übersicht darüber findet sich (bis zum Jahre 1869) bei TOMLINSON[1]). Daraus ist ersichtlich, wie schwierig es ist, derartige Flüssigkeiten ohne Verzögerung zum Sieden zu bringen. GROVE[2]) ging selbst soweit, den Satz auszusprechen, dass reines Wasser sich überhaupt nicht zum Sieden bringen lässt. Angesichts der in jenen Untersuchungen erhaltenen Resultate wundert man sich von vornherein darüber, dass BAKER gelegentlich seiner in oben zitierter Tabelle wiedergegebenen Untersuchung sich nicht darüber verbreitet, ob er die betreffenden Flüssigkeiten vor dem Trocknen in seinem Siedeapparat in der nämlichen Art und Weise (Thermometer in der Flüssigkeit) studiert hat, wie nach dem Trocknen.

9. LENHER[3]) hat nun mit Beachtung sämtlicher von BAKER beschriebenen Kautelen im Gegensatz zu BAKER folgende Tatsachen festgestellt:

a) Dass Tetrachlorkohlenstoff nach 5 jährigem Trocknen beim Sieden sowohl in der Flüssigkeit wie im Dampf die Temperatur 76·8° bei 762·2 mm zeigte, falls die Erhitzung mittels eines Platindrahtes auf elektrischem Wege in der Flüssigkeit vorgenommen wurde. Folgt man dem von BAKER verwandten Verfahren (Erhitzen mittels eines Flüssigkeitsbades), so stieg die Temperatur des Tetrachlorkohlenstoffs auf 90°. Das Molekulargewicht ergab sich nach dem VIKTOR MEYERschen Verfahren als normal.

b) Dass nicht völlig getrocknete Flüssigkeiten[4]) die nämlichen Erscheinungen zeigen wie die nach BAKERS Verfahren jahrelang scharf getrockneten und in einem Flüssigkeitsbad erhitzten.

Aber auch BAKER hat nachgewiesen, dass feuchtes Benzol sich wie scharf getrocknetes verhalten kann: das zeigt sein Versuch, welcher oben in Abschn. 6 beschrieben wurde.

Aus den unter a) und b) genannten Tatsachen ergibt sich, dass, falls ein Einfluss des Trocknens tatsächlich existiert, die von BAKER und SMITS beobachteten Erscheinungen nicht ausschliesslich dem Trocknen der betreffenden Flüssigkeiten zugeschrieben werden dürfen.

---

[1]) TOMLINSON, Phil. Mag. (4) **37**, 161. 1869. [2]) GROVE, J. chem. Soc. London, New Series **1**, 263. 1863, speziell S. 273. [3]) LENHER, J. Am. chem. Soc. **51**, 2948. 1929. [4]) Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 606. 1928. J. Am. chem. Soc. **51**, 2948. 1929. Nature **123**, 907. 1929. J. physical Chem. **33**, 1579. 1929.

Während SMITS noch im Jahre 1927 aus Anlass der BAKERschen Siedeversuche schrieb[1]):

„Bei oberflächlicher Beobachtung könnte man meinen, dass es sich hier um Überhitzungserscheinungen handele, aber dann würde man sofort schliessen müssen, dass die Erscheinung der Überhitzung durch die intensive Trocknung stark abgeändert worden sei, denn selbst in den Fällen, wo die Siedepunkte 30° bis 60° erhöht gefunden wurden, trat kein explosives Sieden und dann ein Sinken der Temperatur ein, sondern, wie BAKER ausdrücklich betont, das Sieden fand ebenso ruhig statt wie beim gewöhnlichen Siedepunkt. Eine gewisse Überhitzung war natürlich nicht ausgeschlossen, aber das Hauptphänomen machte nicht den Eindruck einer Überhitzung,“ betonte er in seiner 3 Jahre später veröffentlichten Abhandlung[2]): „Es ist klar, dass der Autor nicht Siedepunktsbestimmungen beim Studium des Einflusses der intensiven Trocknung auf innere Umlagerungen heranzieht. Im Gegenteil, seit 1923 hat er erklärt, dass völlig überzeugende Ergebnisse nur aus Dampfdruckmessungen gewonnen werden können, und jeder, der unsere Untersuchungen kennt, weiss, dass diese Methode bereits seit mehreren Jahren in diesem Laboratorium angewandt wurde.“

10. Bei diesem Tatbestand haben wir versucht uns selbst ein Urteil zu bilden über die Siedeerscheinungen bei nicht getrockneten Flüssigkeiten, falls dieselben in verschiedener Art und Weise erhitzt werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sollen nunmehr näher erörtert werden, wobei vorauszuschicken ist, dass die Verwendung von Kolben (etwa 100 cm³) zu denselben Ergebnissen führt wie die von Glasröhren (2 bis 3 cm Diameter). Die verwendeten Glasröhren waren 30 cm lang; etwa 5 cm vom oberen Ende war ein schräg nach oben gehendes Rohr angeschmolzen, das als Rückflusskühler wirkte. Stets befand sich ein kontrolliertes ANSCHÜTZsches Thermometer sowohl in der betreffenden Flüssigkeit wie in dem Dampfraum (2 bis 3 cm oberhalb der Flüssigkeit).

Sämtliche verwendeten Gefässe (Jenaer Glas) wurden sorgfältigst durch längeres Auskochen mit konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Ausspülen mit destilliertem Wasser gereinigt, sodann durch Erhitzen auf freier Flamme getrocknet.

---

[1]) Z. physikal. Ch. **129**, 33. 1927, speziell S. 35. [2]) J. physical Chem. **34**, 1861. 1930, speziell S. 1865.

a) Erhitzen in einem Flüssigkeitsbad.

11. Wir verwendeten ein Nujolbad, dessen Inhalt mittels eines Wittschen Glasrührers stark gerührt wurde.

Die hierbei mit verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengefasst. In diesen und den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

U.B. = Ununterbrochene Blasenbildung.
St.B. = Stossweise Blasenbildung.
I.R.B. = Intermittierende ruhige Blasenbildung.
K.B.D. = Keine Bildung von Dampfblasen.
D.u.w.D. = Dann und wann eine Dampfblase.
B. > F. = Das Niveau der Badflüssigkeit steht höher als das der erhitzten Flüssigkeit.
B. < F. = Das Niveau der Badflüssigkeit steht niedriger als das der erhitzten Flüssigkeit.
f. = frische Flüssigkeit.
b.F. = bereits im vorangehenden Versuch benutzte Flüssigkeit.

Tabelle 2. Wasser.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur des Bades in Grad	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	Siedeerleichterer	B. $\lesseqgtr$ F.	
1	759	109	104·8	98	U.B.	ohne	B. > F.	f.
2	759	112	107	100	„	„	B. < F.	f.
3	759	112	107	100	„	„	B. > F.	f.
4	759	110	103	100	„	„	B. < F.	f.
5[1]	755	109	105	99·6	„	„	B. > F.	b.F. Tab. 8, Nr. 2
6	758	108	102·8	99	„	„	B. > F.	f.
7	758	110	106	99·5	„	„	B. > F.	b.F.
8	762	113	108–110	100	St B.	„	B. > F.	b.F. nach 24 Std. an der Luft
9	762	109	105·5	99·8	I.R.B.	„	B. < F.	f.
10	762	105	101	99	U.B.	mit nicht erhitztem	B. < F.	b.F.
11	771	120	114·2	[2]	St.B.	ohne	B. > F.	f.

[1]) Dasselbe Wasser wurde benutzt zum Versuch Nr. 2, Tabelle 8.
[2]) Dampftemperatur irrtümlicherweise nicht notiert.

Tabelle 3. Benzol.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur des Bades in Grad	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	Siedeerleichterer	B. $\gtrless$ F.	
1	747	89	80·7	80·7	U.B.	ohne	B. > F.	f.
2	749	90	83·2	78·8	K.B.D.	„	B. > F.	f.
3	760	100	86	81	D.u.w.D.	„	B. > F.	f.
4	762	91	87	80·2	K.B.D.	„	B. > F.	f.
5	762	100	94·8	80·2	St.B.	„	B. > F.	b.F.
6	762	100	96·6	80·2	„	„	B. > F.	b.F.
7	762	100	90	80·2	U.B.	„	B. > F.	f.
8	762	90	89	80·2	„	„	B. > F.	b.F.
9	762	89	82	80·2	D.u.w.D.	„	B. > F.	b.F.
10	762	90	86	80·2	U.B.	„	B. > F.	f.
11	755	89	85	80·2	„	„	B. > F.	f.
12	761	94	88	80	„	„	B. < F.	f.
13	761	88	81	80	D.u.w.D.	mit nicht erhitztem	B. < F.	f.
14	760	88	81	75	„	mit erhitztem	B. < F.	f.
15	760	88	82·2	70	„	ohne	B. < F.	b.F.
16	759	84	82·6	80	„	„	B. < F.	f.

Tabelle 4. Tetrachlorkohlenstoff.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur des Bades in Grad	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	Siedeerleichterer	B. $\lessgtr$ F.	
1	762	90	80·0	76·0	U.B.	ohne	B. > F.	f.
2	762	90	83·0	76·0	St.B.	„	B. > F.	b.F.
3	762	90	82·4	77	U.B.	„	B. > F.	b.F.
4	762	86	79·6	77	„	„	B. > F.	f.
5	762	86	80·4	76·6	K.B.D.	„	B. > F.	b.F.
6	762	87	82·2	76·8	U.B.	„	B. > F.	b.F.
7	760	81	78·2	76·4	„	„	B. > F.	f.
8	760	97	93·6	76·6	I.R.B.	„	B. > F.	f.
9	760	94	90·0	76·6	„	„	B. < F.	b.F.
10	733	88	84·0	75·6	D.u.w.D.	mit nicht erhitztem	B. < F.	b.F.
11	733	85	82·0	75·4	U.B.	mit nicht erhitztem	B. < F.	f.
12	733	94	90·2	75·6	St.B.	ohne	B. < F.	f.

12. Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken: Wir hatten zunächst bei unseren Versuchen die Badflüssigkeit um etwa 2 cm höher gehalten als die der untersuchten Flüssigkeit. Wie die Tabellen zeigen, war die Temperatur der Flüssigkeit (Tabelle 2, Versuch Nr. 1, 3, 5, 6, 7, 8, 11, Tabelle 3, Versuch Nr. 1 bis einschl. 11, Tabelle 4, Versuch Nr. 1 bis einschl. 8) stets um mehrere Grad höher als der normalen Siedetemperatur derselben entspricht.

Nachdem SMITS[1]) mitgeteilt hatte (vgl. oben S. 243, Punkt b), dass zwecks Vorbeugen eines Überhitzens dafür zu sorgen ist, dass die Badflüssigkeit stets unterhalb der zu untersuchenden Flüssigkeit steht, haben wir zur Kontrolle auch unter diesen Verhältnissen gearbeitet, wobei die Badflüssigkeit 2 cm niedriger stand als die in dem Siedegefäss. Wie aus den Tabellen 2, Versuch Nr. 2, 4, 9, 10, Tabelle 3, Versuch Nr. 12 bis einschl. 16, Tabelle 4, Versuch Nr. 9 bis einschl. 12 ersichtlich, entspricht diese Mitteilung von SMITS dem Tatbestand nicht, denn auch falls die Badflüssigkeit niedriger steht, kann Überhitzung eintreten. Bemerkt sei hierzu ausserdem, dass sowohl bei geringerer wie bei grösserer Höhendifferenz zwischen der Badflüssigkeit und der untersuchten Flüssigkeit Überhitzung eintrat.

13. Auch die von SMITS unter Punkt a) (vgl. oben S. 243) genannte Bedingung haben wir näher untersucht, wobei sich herausstellte, dass in Gegenwart von Siedeerleichtern (Bimstein), zuvor erhitzt bzw. nicht erhitzt, zwar eine geringere Überhitzung stattfindet, dieselbe aber keineswegs zum Verschwinden kommt.

14. Wie die Tabellen zeigen, entspricht das von SMITS unter Punkt d) (S. 243) Mitgeteilte dem Tatbestand nicht. Kühlt man nämlich die Flüssigkeit in dem Siedegefäss nach dem Erhitzen ab und erhitzt sie später wieder, so findet man in manchen Fällen eine höhere Temperatur der Flüssigkeit, bei welcher sich Dampfblasen in derselben bilden, in anderen eine niedrigere als beim ersten Erhitzen.

15. Als Gesamtresultat lehren somit unsere Versuche, dass auch beim Erhitzen einer nicht getrockneten Flüssigkeit, selbst wenn man die von SMITS mitgeteilten Kautelen nimmt, eine Überhitzung stets eintritt.

b) Erhitzen auf freier Flamme.

16. Bei diesen Versuchen (Tabelle 5, 6 und 7) verwendeten wir entweder eine kleine Bunsenflamme oder die Flamme eines Mikrobrenners. Ein Unterschied liess sich dabei nicht feststellen.

---

1) SMITS, J. physical. Chem. **34**, 1861. 1930, speziell S. 1861.

Tabelle 5. Wasser.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	Siedeerleichterer	Art der Flamme	
1	759	104·4	100·2	U.B.	ohne	Bunsenbrenner	f.
2	759	102·0	100·2	„	mit nicht erhitztem	„	b.F.
3	757	101·8	99·4	„	ohne	Mikrobrenner	f.
4	757	102—103	100·0	„	„	„	b.F.
5	757	103·2	100·0	„	„	„	f.
6	757	101	100·0	„	mit nicht erhitztem	„	b.F.

Tabelle 6. Benzol.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	Siedeerleichterer	Art der Flamme	
1	746	80·2	80·2	U.B.	ohne	Bunsenbrenner	f.
2	759	80·4	80·2	„	„	„	b.F. Tab. 3, Nr. 16
3	756	81·0	79·8	„	„	Mikrobrenner	f.
4	756	81·2	79·8	„	mit nicht erhitztem	„	b.F.

Tabelle 7. Tetrachlorkohlenstoff.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	Siedeerleichterer	Art der Flamme	
1	736	76·6	75·4	U.B.	ohne	Mikrobrenner	f.
2	736	76·4	75·4	„	„	„	b F.
3	736	76·2	75·4	„	„	„	b.F.
4	748·5	78·2	76·0	I.R B.	mit nicht erhitztem	„	f.
5	748·5	78·0	76·0	U.B.	mit nicht erhitztem	„	f.
6	748·5	80·0	76·0	K.B.D.	mit nicht erhitztem	„	b.F.

c) Elektrische Erhitzung mittels eines Platindrahtes in der Flüssigkeit.

17. Wie Tabelle 8 zeigt, liess sich in diesen Versuchen nach LENHERS Vorgehen eine Überhitzung nicht feststellen.

Tabelle 8.

Versuchs-Nr.	Barometerstand in Millimeter	Temperatur der Flüssigkeit in Grad	Temperatur des Dampfes in Grad	Art der Blasenbildung in der Flüssigkeit	
			Wasser.		
1	755	99·8	99·8	U.B.	f.
2	755	99·8	99·8	„	b.F.
			Benzol.		
3	764	79·8	79·8	U.B.	f.
4	764	80·0	80·0	„	b.F.

18. Als Gesamtresultat ergibt sich somit, dass das Erhitzen in einem Flüssigkeitsbad unter allen Umständen zu einer Überhitzung führt, während dieselbe nicht eintritt, wenn man sich eines elektrisch erhitzten Drahtes in der Flüssigkeit bedient. Erhitzen auf freier Flamme führt sehr häufig zu einer Überhitzung, welche jedoch geringer ist als die, welche eintritt, falls man sich ceteris paribus eines Bades bedient.

Zusammenfassung.

Die oben gegebenen Betrachtungen und Versuche ergeben in Übereinstimmung mit dem von LENHER festgestellten, dass das von BAKER und auch von SMITS Mitgeteilte über die Eigenschaften intensiv getrockneter Flüssigkeiten, soweit es sich auf eine Erhöhung ihrer „Siedetemperatur“ bezieht, nicht ohne weiteres dem Trocknen zuzuschreiben ist.

Die von diesen Autoren gegebene Erklärung bzw. Theorie können wir somit auf sich beruhen lassen.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
November 1930.

Beantwortung der Mitteilung „Überhitzung und intensive Trocknung von Flüssigkeiten", von Ernst Cohen und W. A. T. Cohen-de Meester.

Von

A. Smits.

(Eingegangen am 9. 12. 30.)

Es wird dargetan, 1. dass die Experimente der oben genannten Autoren nicht richtig ausgeführt sind, 2. dass die Bemerkungen über die starken von Baker gefundenen Siedepunktserhöhungen nicht neu sind und 3. dass ausserdem der Zusammenhang dieser Resultate mit den Ergebnissen aus dem Laboratorium des Verfassers nicht richtig angegeben ist.

Die Redaktion der Zeitschrift war so freundlich, mir eine Druckprobe der vorstehenden Abhandlung zu schicken. Ich bemerke zu ihr folgendes:

Auf Grund früherer Untersuchungen[1]) habe ich ausdrücklich betont, dass, obwohl die Erhitzung mit einem Flüssigkeitsbad leicht zu Überhitzung führt, diese stark reduziert werden kann, falls man gewissen Anforderungen Genüge leistet.

Es leuchtet natürlich ein, dass bei einer Nachprüfung dieser Aussage Versuche, bei denen nicht allen Anforderungen gleichzeitig Genüge geleistet wird (siehe Tabelle 2, 3 und 4) wertlos sind. Deshalb sind denn auch die Bemerkungen unter 12 unzutreffend.

Unter 6 wird ein äusserst merkwürdiges Resultat Bakers nicht erwähnt, welches illustriert, dass ich qualitativ zu demselben Resultat gelangte wie Baker; in diesem Zusammenhang brauche ich nur auf „The Theory of Allotropy", S. 318, hinzuweisen.

Es ist ebenfalls einleuchtend, dass das, was unter 7 steht, unrichtig ist. Wo es heisst „verlieren die Zahlen, welche als ‚rise' angedeutet sind, ihre Bedeutung", hätte es logisch nur lauten können: „lässt sich nicht sagen, was die Bedeutung dieser Zahlen ist", und deshalb ist denn auch die Äusserung „Dass man hier nicht von einer Erhöhung des Siedepunktes reden darf, ist evident." ein unlogischer Schluss.

Es scheint auch, dass die Autoren nicht gut mit der Literatur vertraut sind, sonst hätten sie gewusst, dass durch die Arbeit des

---

[1]) Z. physikal. Ch. **39**, 385. 1902. Kohnstamm, Diss., Amsterdam 1901.

Verfassers, welche 1928 publiziert wurde[1]), die von Baker bei seinen intensiv getrockneten Flüssigkeiten gefundenen starken Siedepunktserhöhungen in ein anderes Licht getreten sind.

Ebenso bedenklich ist, dass man nicht den Eindruck bekommt, dass, wo eine gewisse Methode befolgt wurde, diese in der Tat richtig ausgeführt worden ist. Denn, dass es nicht gelang (siehe Tabelle 5, 6 und 7) bei Erhitzung mittels eines Mikrobrenners, auch ohne Siedeerleichter, bei den genannten organischen Flüssigkeiten ein regelmässiges Sieden ohne Überhitzung zu erhalten, das beweist, dass die Versuche nicht richtig ausgeführt wurden und man nicht beachtet hat, was man mit einem Mikrobrenner erreichen kann. Um die Überhitzung möglichst weit herabzusetzen, muss, wie ich schon früher bemerkte, nur ein sehr kleiner Teil von der Wand des Siedegefässes ziemlich stark erhitzt werden. Man bekommt dann an dieser Stelle eine starke Dampfbildung, welche den übrigen Teil der Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur erhitzt. Das Ziel ist also eine sehr lokale Erhitzung, und diese kann man äusserst leicht mit einem Mikrobrenner realisieren. Auch muss man dafür Sorge tragen, dass die erhitzenden Dampfblasen möglichst wenig mit der Quecksilberkugel des Thermometers in Kontakt kommen; darum erhitzt man ein wenig von der Seite[2]). Wenn man das alles nicht beachtet und den Mikrobrenner gebraucht wie einen Bunsenbrenner, bietet dieser natürlich gar keinen Vorteil.

Ich darf den Lesern nicht mehr zumuten, weil es sich hier um Dinge handelt, welche entweder als selbstverständlich oder als völlig bekannt betrachtet werden können.

---

[1]) J. chem. Soc. London **1928**, 2399.

[2]) J. chem. Soc. London **1928**, 2399. Nur bei Wasser ist es schwierig, die Überhitzung vollkommen zu beseitigen (siehe auch Z. physikal. Ch. **39**, 385. 1902). Elektrische Erhitzung, auf bestimmte Weise ausserhalb angebracht (siehe Chem. Weekbl. **15**, 63. 1918), führt nach demselben Prinzip auch zum Ziel. Erhitzung innerhalb der Flüssigkeit mit einem elektrisch erhitzten Platindraht gibt ebenfalls eine lokale Erhitzung und kann daher auch die Überhitzung aufheben. Da ich aber dabei manchmal eine geringe Zersetzung der organischen Flüssigkeiten konstatierte, ist diese Methode nicht immer zu empfehlen und selbstverständlich niemals bei Versuchen über den Einfluss intensiver Trocknungen, wegen des möglichen katalytischen Einflusses des Metalldrahtes.

Amsterdam, Laboratorium f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.

Dezember 1930.

Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. I.

Von

A. Smits, E. L. Swart, P. Bruin und W. M. Mazee.

(Eingegangen am 17. 12. 30.)

Es wird die heutige Lage des Problems der intensiven Trocknung von Flüssigkeiten, welches nicht mittels Siedepunktsbestimmungen gelöst werden kann, näher betrachtet. Nach Entdeckung eines Fehlers in der allgemein benutzten Methode zum Gasfreimachen einer Flüssigkeit mussten die Dampfdruck- und Destillationsuntersuchungen wiederholt werden. Bei dieser Wiederholung konnten bis heute, nach 8 Monaten, keine Trocknungseffekte konstatiert werden. Die grossen Siedepunktserhöhungen bei intensiv getrockneten Flüssigkeiten beobachtet, müssen daher, wie schon 1928 geschlossen wurde, wahrscheinlich dem Umstand zugeschrieben werden, dass die Flüssigkeiten, bei Kontakt mit Phosphorpentoxyd, nach langem Stehen staubfrei werden, was die Überhitzung sehr erleichtert.

Wie in der Abhandlung „Allotropie und inneres Gleichgewicht"[1]) auseinandergesetzt worden ist, wurden die von dem Ehepaar Baker bei intensiv getrocknetem Stickstofftrioxyd[2]), und von Baker[3]) bei zehn anderen intensiv getrockneten Flüssigkeiten gefundenen Siedepunktserhöhungen und auch die Zunahme der Dampfdichte durch die von der Theorie der Allotropie angenommene Komplexität jedes sogenannten einfachen Stoffes erklärt. Es wurde zwar zunächst an eine Überhitzung gedacht, weil aber in den Fällen, wo die Siedetemperatur 30° bis 60° erhöht gefunden wurde, das Sieden nach Baker ebenso ruhig stattfand wie beim normalen Siedepunkt, und Kontakt mit getrockneter, doch nicht intensiv getrockneter Luft nach einiger Zeit wieder ein Sinken der Siedetemperatur bis zur normalen Höhe verursachte, erhielten wir den Eindruck, dass, obwohl eine gewisse Überhitzung natürlich nicht ausgeschlossen war, das Hauptphänomen ein anderes sein musste. Dazu kam noch, dass Baker parallelgehende Effekte bei der Bestimmung der Oberflächenspannung und der Dampfdichte fand. Ein Siedeexperiment zusammen mit Baker und ein anderes in Amsterdam ausgeführt[4]), führten qualitativ zu demselben Resultat, und so wurde der Zweifel, welcher sich immer

---

[1]) Z. physikal. Ch. **129**, 33. 1927. [2]) Trans. chem. Soc. **51**, 2339. 1912.
[3]) Baker, Trans. chem. Soc. **121**, 568. 1922. [4]) Trans. chem. Soc. **125**, 1068. 1924.

wieder erhoben hatte, einige Zeit zum Schweigen gebracht. Lange dauerte das aber nicht; Smits wollte eine Untersuchungsmethode anwenden, welche vollkommen einwandfrei war und wählte dafür die Dampfspannungsbestimmung. Indem er Baker ersuchte, wenigstens von einer intensiv getrockneten Flüssigkeit den Dampfdruck zu bestimmen, wurde in Amsterdam 1923 mit dieser Methode angefangen[1]). Baker fand bei intensiv getrocknetem Äther von 20° einen 66 mm *Hg* zu niedrigen Dampfdruck; diese Erniedrigung aber nahm mit der Zeit ab. Das Resultat von unseren eigenen ersten Versuchen war, dass der Dampfdruck von vorher gut getrockneten Flüssigkeiten nach intensiver Trocknung sich einigermassen änderte, d. h. meistens ein wenig abnahm und bei Destillation das Destillat einen etwas höheren Dampfdruck als der Rest zeigte. Es schien also, dass das innere Gleichgewicht durch die intensive Trocknung ein wenig verschoben wurde und die Flüssigkeit sich bei der Destillation wie ein Gemisch verhalte, so dass man zu dem Schluss kam, dass die innere Gleichgewichtseinstellung merkbar gehemmt worden war[2]). Nun waren aber die gefundenen Effekte viel zu schwach, um die von Baker konstatierten grossen Siedepunktserhöhungen zu erklären, und so schien es immer wahrscheinlicher, dass ein grosser Teil der Bakerschen Siedepunktserhöhungen einer Überhitzung zuzuschreiben seien, aber dann blieben doch noch die merkwürdigen Resultate der Oberflächenspannungen und der Dampfdichtebestimmungen zu erklären. Was die Siedepunktsbestimmungen anbelangt, trat im Juni 1928 eine neue Phase ein, als wir bei Wiederholung eines Experiments von Baker zum Studium des Einflusses eines elektrischen Feldes auf den Siedepunkt[3]) fanden, dass feuchtes Benzol, nachdem es einige Zeit einem elektrischen Feld unterworfen gewesen war, bei Erhitzung in einem Flüssigkeitsbad erst bei 95° zu sieden anfing und dann regelmässig weiter siedete bei 88°, während vor der Anwendung des elektrischen Feldes der Siedepunkt 80·5° war. Erhitzten wir dann aber dieselbe Flüssigkeit nicht mittels eines Flüssigkeitsbades, sondern sehr lokal von der Seite mit einem Mikrobrenner, so siedete die Flüssigkeit wieder bei 80·5°. Hieraus folgte also, dass unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes das Benzol eine Änderung erfahren hatte, wodurch es in einem Flüssigkeitsbad erhitzt, 8° höher siedete als zuvor, während bei Erhitzung mit dem Mikrobrenner der Siedepunkt normal

---

[1]) J. chem. Soc. London **1926**, 2655. [2]) J. chem. Soc. London **1926**, 2655.
[3]) J. chem. Soc. London **1928**, 1055.

gefunden wurde. Daraus wurde geschlossen[1]), dass das Benzol in dem elektrischen Feld wahrscheinlich staubfrei geworden war, wodurch das Auftreten einer Überhitzung leichter stattfindet. Weil die lokale Erhitzung von der Seite mittels eines Mikrobrenners die Überhitzung zu einem Minimum zu reduzieren vermag, wurde bei dieser Erhitzungsmethode der normale Siedepunkt gefunden. Es leuchtet ein, dass dieser Befund die grossen von BAKER gefundenen Siedepunktserhöhungen in ein anderes Licht brachte, wenn man nämlich die nicht unwahrscheinliche Annahme macht, dass Flüssigkeiten in Kontakt mit P_2O_5 schliesslich staubfrei werden. In diesem Falle würde man dann Flüssigkeiten bekommen, die im Flüssigkeitsbad erhitzt, eine grosse Überhitzung zeigen können[2]).

Es wurde dort, also 1928, auch schon bemerkt: "Now it is known that the most favourable condition for superheating is to heat in a bath, and the best way to prevent superheating is to heat with a small flame applied at a point on the bulb containing the liquid. When heating was effected in the latter way, with application of the electrical field, the benzene boiled at 80·5° and the phenomenon mentioned by BAKER had disappeared completely, thus showing that his high boiling points may be affected to an unknown degree by superheating."

Es leuchtet ein, dass, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, dass hier nur von Überhitzung die Rede war, in unserem Experiment bei dem Zerbrechen des Abschmelzröhrchens der Staub, der mit der Luft in den Apparat trat, die Ursache des Aufhebens einer Überhitzung gewesen sein muss. Im allgemeinen musste dann auch bei allen Versuchen BAKERS, also auch bei seinem Experiment mit N_2O_3, die Rückkehr des normalen Siedepunktes dem Staub zugeschrieben werden.

Hiermit ist dann aber noch nichts gesagt über das Wesen der Staubwirkung. Es ist bekannt, wie stark die katalytische Wirkung von Staub für verschiedene Reaktionen ist und so könnte man hier fragen, ob vielleicht Staub auch die Einstellung des inneren Gleichgewichts beschleunigt. Man kann die Möglichkeit dieser Wirkung natürlich nicht sofort verneinen, und in diesem Falle würden die von BAKER gefundenen Siedepunktserhöhungen eine ganz besondere Be-

[1]) J. chem. Soc. London **1928**, 2399. [2]) In der Abhandlung J. chem. Soc. London **1928**, 2400 wurde schon darauf hingewiesen.

deutung haben, doch wenn dem so ist, muss eine vollkommen staubfreie Flüssigkeit bei vorsichtiger Oberflächenverdampfung einen zu niedrigen Dampfdruck zeigen.

Was die Resultate bei der Bestimmung der Oberflächenspannung anbelangt, scheinen diese nicht mehr als eine Stütze der Siedepunktserhöhungen betrachtet werden zu können, seit Baker bei dem Benzol, das einem elektrischen Feld unterworfen war, eine anormale Oberflächenspannung fand, während wir konstatierten, dass der Siedepunkt, mit dem Mikrobrenner bestimmt, normal war. Es bleiben also nur noch die Dampfdichtebestimmungen Bakers, welche die von ihm gefundenen Siedepunktserhöhungen zu stützen scheinen. Inzwischen zeigte Smits, dass sich aus den Siedepunktsbestimmungen Bakers schliessen lässt, dass die intensive Trocknung höchstens eine Verzögerung der inneren Gleichgewichtseinstellung bewirkt, und dass im Zusammenhang hiermit Effekte erwartet werden könnten bei solchen Phänomenen, welche zu den „Geschwindigkeitsphänomenen" gehören, wie rasche Temperaturänderungen, schnelle Verdampfung und Destillation (loc. cit.). Effekte würden also auch auftreten können bei der Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Viktor Meyer.

Während wir unsere Versuche über den Einfluss der intensiven[1]) Trocknung auf den Dampfdruck fortsetzten, stiessen wir auf verschiedene Schwierigkeiten. Es stellte sich heraus, dass Destillationsversuchen, ausgeführt in Apparaten, welche viel P_2O_5 enthielten, nicht ganz zu trauen war, weil, wenn das Gefäss mit P_2O_5 auch ein wenig Flüssigkeit enthält, das P_2O_5 durch die verdampfende Flüssigkeit abgekühlt werden kann. Weil das pulverige P_2O_5 die Wärme schlecht leitet, wird es dann lange dauern, bevor diese Masse die Temperatur des Bades angenommen hat[2]). Es müssen also die früheren Untersuchungen wiederholt werden mit einem Thermometer in der P_2O_5-Masse oder die Kugel mit P_2O_5 muss immer eine höhere Temperatur besitzen, als der übrige Teil des Apparates, oder man muss mit kleineren Quantitäten P_2O_5 arbeiten.

Es stellte sich heraus, dass eine Wiederholung unserer Versuche wegen einer anderen Schwierigkeit, welche noch viel wichtiger war, absolut notwendig schien. Um unsere Flüssigkeiten luftfrei zu machen, hatten wir immer das Gefäss unseres Dampfdruckapparates, welches mit der Flüssigkeit gefüllt war, in flüssiger Luft abgekühlt und den

---

[1]) Loc. cit. [2]) J. chem. Soc. London **1929**, 2712.

Apparat dann bis zu 10^{-6} mm *Hg* evakuiert. Danach wurde dann die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen und die feste Masse durch vorsichtige Erwärmung geschmolzen. Dann wurde das Gefäss wieder in flüssige Luft gebracht und aufs neue hoch evakuiert usw. Die Manipulation wurde dreimal wiederholt. Weil wir dieser Methode nicht ganz vertrauten, entschlossen wir uns zu untersuchen, ob sie wirklich zum Ziel führt. Wir wandten dazu einen Apparat an, der eine Modifikation des Apparats ist, den Smits für Terwen 1913 zur Prüfung der Reinheit des von ihm bereiteten Cyans anfertigen liess[1]). Dieser Apparat ist eine Kombination eines Differentialmanometers, mit einem Quecksilberdampfdruckindicator versehen, mit einem Destillationsapparat. Mit diesem Apparat erhielten wir das unerwartete Resultat, dass die bisher immer angewandte Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten absolut ungenügend ist, denn es stellte sich heraus, dass bei dieser Methode noch so viel Gas (Luft) zurückbleiben kann, dass die Genauigkeit der Dampfdruckbestimmungen dadurch stark beeinflusst wird. Es stellte sich heraus, dass die gefundenen Effekte bei den Destillationsversuchen durch die Gasreste verursacht sein könnten[2]), und dass wir also gezwungen waren, diese Versuche mit vollkommen gasfreien Flüssigkeiten zu wiederholen.

Mit dem obengenannten Apparat haben wir dann eine neue Methode ausgearbeitet, um vollkommen gasfreie Flüssigkeiten zu erhalten[3]). Für die neuen Untersuchungen wurden dann Apparate angefertigt mit Glasfederindicatoren und Glasventilen versehen, welche so fein geschliffen waren, dass sie ohne Hahnfett genügend dicht schlossen.

Diese Apparate wurden mit Flüssigkeiten gefüllt, welche nach unserer Methode gasfrei gemacht waren. Einige dieser enthalten Gefässe mit feinem kristallisiertem, reinem Phosphorpentoxyd, während andere Apparate Gefässe mit halb verflüssigtem Phosphorpentoxyd gefüllt besitzen. Das fein kristallisierte Phosphorpentoxyd war im Hochvakuum destilliert und das halb verflüssigte wurde im Hochvakuum bis zum Weichwerden des Glases erhitzt. So wurden also einige Flüssigkeiten nach einer Methode, welche unserer Meinung nach nicht weiter verbessert werden kann, einer neuen Reihe von Dampfspannungs- und Destillationsuntersuchungen unterworfen. Die erste

[1]) Diss., Amsterdam 1913. Z. physikal. Ch. **91**, 469. 1916. [2]) Siehe Z. physikal. Ch. **129**, 33. 1927. [3]) J. chem. Soc. London **1929**, 2724.

Bestimmung wurde sofort nach der Füllung und die anderen nach verschiedenen Perioden der intensiven Trocknung ausgeführt. Das Resultat ist, dass wir bis zu diesem Augenblick, nach 8 Monaten intensiver Trocknung, keine Effekte haben konstatieren können und wir haben dadurch den Eindruck bekommen, dass die früher konstatierten Effekte, bei Flüssigkeiten, Gasresten zugeschrieben werden müssen[1]).

Dass die Phasen eines sogenannten einfachen Stoffes komplex sind, daran kann man kaum mehr zweifeln, und es liegt auf der Hand zu erwarten, dass die inneren Umsetzungen in den flüssigen Phasen ebenso wie so viele andere Umsetzungen in Gasphasen durch intensive Trocknung verzögert werden können, aber vielleicht ist es bei Flüssigkeiten viel schwieriger.

Ferner wird es natürlich von der Differenz zwischen den Dampfdrucken der verschiedenen Molekülarten abhängen, ob eine Verzögerung der inneren Umsetzungen sich durch unsere Dampfdruckmessungen kundgeben kann. Sehr merkwürdig ist es, dass die festen Phasen von P, SO_3 und P_2O_5 nach derselben Untersuchungsmethode so deutlich ihre Komplexität zeigten. Die Untersuchungen werden in verschiedener Richtung fortgesetzt durch Studium von Geschwindigkeitsphänomenen. So wird heute z. B. auch der Einfluss der Geschwindigkeit der Kondensation auf die Kondensationswärme der Dämpfe untersucht.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kommen wir also zu dem Schluss, dass, wie schon 1928 bemerkt, die grossen von BAKER gefundenen Siedepunktserhöhungen der Überhitzung zugeschrieben werden müssen, die bei seinen intensiv getrockneten Flüssigkeiten so stark zutage trat, weil diese Flüssigkeiten wahrscheinlich durch Kontakt mit P_2O_5 staubfrei geworden waren, in welchem Falle bei Erwärmung mittels eines Flüssigkeitsbades sehr leicht eine starke Überhitzung auftreten kann.

Die Staubwirkung könnte auch eine katalytische Wirkung für die Einstellung des inneren Gleichgewichts sein, aber dann muss eine vollkommen staubfreie Flüssigkeit bei Oberflächenverdampfung einen zu

---

[1]) Nur die von meinem früheren Assistenten Dr. RINSE gefundene Dampfdruckerniedrigung von intensiv getrocknetem Quecksilber kann auf diese Weise nicht erklärt werden.

niedrigen Dampfdruck zeigen, was wir untersuchen werden. Es scheint aber, dass bis zu diesem Augenblick nur geschlossen werden kann, dass das Staubfreisein die Überhitzung stark erleichtert.

Die bei den Dampfdruck- und Destillationsuntersuchungen erhaltenen Resultate sind durch uns nachgeprüft worden und dabei sind noch Fehler entdeckt worden, welche die gefundenen Effekte hervorrufen konnten. Der Hauptfehler wurde ganz unerwartet durch Gasreste in den untersuchten Flüssigkeiten hervorgerufen. Nachdem eine Methode ausgearbeitet war, um diesen Fehler vollkommen zu beseitigen, wurde eine neue Reihe Untersuchungen angefangen, wobei bis heute, nach 8 Monaten intensiver Trocknung, noch keine Effekte konstatiert werden konnten. Die Untersuchungen werden fortgesetzt und man wird abwarten müssen, ob dieses negative Resultat sich aufrecht erhält. In der nächsten Abhandlung wird unsere Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten und unsere neue Untersuchungsmethode beschrieben werden.

Amsterdam, Laborat. f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Dezember 1930.

Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern.

I. Das Adsorptionssystem Bariumsulfat—Elektrolytlösung.

Von

Ludwig Imre.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 1. 31.)

Der zeitliche Verlauf der Adsorption des (Lanthan-homologen) Actiniums und des Bleies — beide in Form gewichtsloser radioaktiver Isotope — bei verschiedenen Bariumsulfatsystemen wird experimentell untersucht. Eine Erklärung für die Beobachtungen wird gegeben, wobei die Ionenwertigkeit, die Löslichkeit der Adsorptionsverbindung und die Umkristallisation des Adsorbens berücksichtigt werden. Eine mathematische Darstellung der im wesentlichen reaktionskinetischen Vorstellungen wird versucht und die so gewonnene Formel an Hand des experimentellen Materials geprüft.

Einleitung.

In der vorangehenden Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, dass man die Adsorptionserscheinungen an alternden Niederschlägen und Suspensionen am besten auf Grund der Annahme erklären kann, dass die Anlagerung eines Elektrolyten an einer Gitteroberfläche in mehreren Stufen erfolgen kann, die untereinander gewisse charakteristische Unterschiede aufweisen, und deren Gesamtheit sich nicht in jedem Augenblick mit der jeweiligen Oberfläche im Gleichgewicht befindet. So wurde bei den Silberhalogeniden beobachtet, dass die Adsorption sehr leicht löslicher Elektrolyte im wesentlichen nur nach ihrer Wertigkeit geregelt wird. Bei der Adsorption von Ionen, die mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlags eine schwerlösliche Verbindung geben, ist die Rolle der Wertigkeit nicht so ausgesprochen; wesentlicher für solche Ionen war der Befund, dass sie mehr in einem Zustand adsorbiert sind, aus dem während der Umkristallisation des Adsorbens eine Austauschreaktion mit den Bestandteilen des letzteren erfolgen kann.

Es fragt sich nun, ob sich diese Zusammenhänge nur auf die Silberhalogenide beschränken, oder ob man es hier mit einem all-

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 127. 1931.

gemeinen Erscheinungsprinzip zu tun hat, bei dem sehr wesentliche Charakterzüge der Oberflächenvorgänge zum Ausdruck kommen. Diese Fragestellung ergibt sich aus einer bisher nur selten angewandten Untersuchungsmethodik, indem man nicht — wie es im allgemeinen üblich ist — den Gleichgewichtszustand, sondern den zeitlichen Verlauf der Vorgänge ins Auge fasst.

Über den Einfluss der Zeit auf die Adsorptionsprozesse liegen zwar schon vereinzelte Beobachtungen vor; die bisher vorgeschlagenen Deutungen dafür sind aber — wie noch weiter unten erwähnt werden soll — nicht ohne Schwierigkeiten durchzuführen. Weil das bisherige geringe experimentelle Material noch nicht zu einer endgültigen Auffassung über diesen Gegenstand führen konnte, soll bei der mit der vorliegenden Arbeit angefangenen Untersuchungsreihe besonderes Gewicht darauf gelegt werden, möglichst einfache Systeme aufzusuchen, die grössere Variationen in den Versuchsbedingungen erlauben, und bei denen die qualitativen Vorstellungen möglichst auch rechnerisch geprüft werden können.

Als geeignete Adsorbentien haben sich unter anderen die schwerlöslichen Salze der Erdalkalien erwiesen, vor allem das Bariumsulfat, dessen grosse Adsorptionsfähigkeit für die verschiedensten Ionen aus einer sehr grossen Anzahl von Arbeiten bekannt ist. Von den neueren diesbezüglichen Forschungen sei z. B. auf die ausführliche Arbeit von M. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE verwiesen[1]), die das Adsorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit von der Konzentration des Adsorptivs untersucht haben. Die adsorbierten Mengen wurden dabei teils nephelometrisch, teils potentiometrisch und teilweise konduktometrisch bestimmt. Für unsere Fragestellung — Abhängigkeit der Adsorptionsvorgänge von der Zeit — hat das Arbeiten mit den radioaktiven Substanzen den grossen Vorteil, dass man mit ihrer Hilfe die Erscheinungen äusserst bequem und mit der grösstmöglichen Genauigkeit verfolgen kann. Dabei werden die Adsorptionssysteme selbst (z. B. die Ladungsbetätigung der Oberfläche usw.) durch die winzigen Mengen des Adsorptivs nicht im geringsten verändert, was für die Überlegungen eine wesentliche Vereinfachung bedeutet.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen nun die Frage prüfen, ob und wieweit es möglich ist, den — teilweise schon bekannten — Einfluss der Zeit auf die Adsorptionsvorgänge auch in diesem System

[1]) M. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE, J. Chim. physique **25**, 605. 1928. L. DE BROUCKÈRE, J. Chim. physique **26**, 250. 1929.

mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komponenten in Zusammenhang zu bringen. Es wird versucht, die Vorstellungen, zu denen das Experiment bei den Silberhalogeniden geführt hat, weiter zu entwickeln und auf eine exakte Form zu bringen. Nach der Prüfung der formalen Zusammenhänge an dem experimentellen Material wird auf die vermutlichen Beziehungen der einzelnen Grössen zu den Eigenschaften des Systems und auf einige sich daraus ergebende weitere Probleme hingewiesen.

Versuchsanordnung.

Zu der experimentellen Untersuchung wurde das radioaktive Bleiisotop *Th*B und das lanthanhomologe Actinium (als $MsTh_2$ vorliegend) angewandt; bezüglich der Abtrennung und der Eigenschaften dieser beiden Substanzen vergleiche die vorangehende Arbeit. Hier soll nur bemerkt werden, dass die aktiven Lösungen, die durch Ablösen von dem Exponierblech (bei dem *Th*B) bzw. Kathodenblech (bei dem Actinium) mit HNO_3 oder HCl gewonnen waren, zur Trockene eingedampft und dann mit der bei dem betreffenden Adsorptionsversuch anzuwendenden, mit $BaSO_4$ gesättigten Lösung (vgl. weiter unten) aufgenommen wurden. Die so erhaltenen Lösungen wurden vor der Verwendung noch durch ein dichtes Membranfilter filtriert, um die vollkommene Sicherheit zu haben, dass die Resultate bei dem darauffolgenden Adsorptionsversuch nicht etwa durch Anwesenheit winziger Spuren Kieselsäure usw. gefälscht wurden[1].

Das für die Adsorptionsversuche verwendete Bariumsulfat wurde durch Vermischen der äquivalenten Mengen $BaCl_2$ und H_2SO_4 hergestellt. In dem vorliegenden Falle kamen zwei verschiedene Bariumsulfatpräparate zur Verwendung, die im folgenden als Präparat *A* und *B* bezeichnet sind. Beide Präparate wurden aus $^1/_{10}$ norm. Lösungen (je halbliterweise vermischt) hergestellt. Präparat *A* wurde nun zweimal mit heissem, dann 2 Monate lang täglich zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser zeigte schon lange vorher keine *Cl*-Reaktion mehr. Präparat *B* wurde im Gegensatz zum Präparat *A* zunächst 2 Wochen lang täglich zweimal mit h e i s s e m Wasser gewaschen — wobei die Suspension je 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und öfters aufgerührt wurde — und erst

[1]) Diese Vorsichtsmassregel hat sich in den meisten Fällen als überflüssig erwiesen.

dann noch 6 Wochen lang täglich zweimal mit kaltem Wasser behandelt. Aus dieser Herstellungsweise, aber auch aus den später beobachteten Adsorptionswerten geht hervor, dass das Präparat *A* eine grössere spezifische Oberfläche hatte, als das Präparat *B*.

Die mit Wasser gründlich ausgewaschenen Adsorbentien wurden schliesslich noch je dreimal mit Alkohol ausgewaschen, dann bei 120° C getrocknet und im Exsiccator über $CaCl_2$ aufbewahrt.

Auch das Lösungsmittel, welches bei je einer Versuchsreihe zur Untersuchung kam, wurde in grösserer Menge (2 bis 3 Liter) hergestellt und vor der Verwendung bei der betreffenden Temperatur mit $BaSO_4$ gesättigt[1]). Nach der Sättigung wurden die Lösungen von den ungelösten $BaSO_4$-Teilchen durch Membranfilter abfiltriert und in geschlossenen Flaschen aufbewahrt, wodurch eine bis zum Ende der jeweiligen Versuchsreihe unverändert bleibende Zusammensetzung des Lösungsmittels garantiert wurde.

Der eigentliche Versuch selbst wurde derart ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Bariumsulfat mit 40 cm³ der Lösung, die das Blei (*Th*B) bzw. das (lanthanhomologe) Actinium enthielt, zusammengebracht und in der Schüttelmaschine verschieden lange geschüttelt wurde. Die Schüttelgeschwindigkeit war durchwegs konstant (220 volle Schwingungen pro Minute); kürzeres Schütteln (bis 7 bis 8 Minuten) wurde in demselben Tempo mit der Hand ausgeführt, weil die Zeit, die das Befestigen des Schüttelglases in der Maschine und die Wegnahme in Anspruch nahm (zusammen etwa 15 bis 20 Sekunden) in diesem Falle einen grösseren relativen Fehler hätte ausmachen können. Dabei wurde aber dafür gesorgt, dass die Temperatur auch beim Schütteln mit der Hand konstant blieb.

Auf Temperaturkonstanz war deshalb zu achten, weil der Temperaturkoeffizient sich im allgemeinen als ziemlich gross erwies, und zwar stets in positivem Sinne (höhere Adsorptionswerte bei höherer Temperatur). Aus diesem Grunde wurden fast alle Versuchsreihen in einem temperaturkonstanten Raum ausgeführt; die Temperatur schwankte hier im Sommer zwischen 19° bis 20° C, in den Wintermonaten zwischen 17° bis 18° C. Bei den Versuchen, die nicht in diesem Raum ausgeführt wurden, musste man derart verfahren, dass man die Temperaturschwankungen dauernd beobachtete; nur wenn diese nicht mehr als etwa 1° bis 1·5° C ausmachten, konnte man das

[1]) Siehe auch M. H. Pinkus und L. de Brouckère, loc. cit., S. 614.

betreffende experimentelle Resultat noch einigermassen genau beurteilen.

Die Trennung der zwei Phasen erfolgte durch rasches Absaugen durch ein grobporiges Membranfilter (Sorte 10″). Das Filtrieren dauerte in der Regel 1 bis 1·5, manchmal 2 Minuten; auch während des Filtrierens wurden die Suspensionen dauernd gerührt und die ganze Schütteldauer wurde bis zum Zeitmittelpunkt des Filtrierens gerechnet. Das Schüttelglas wurde nach dem Filtrieren noch mit 1 bis 1·5 cm³ Wasser nachgespült[1]), im übrigen wurde das Adsorbens nicht nachgewaschen, sondern nur gründlich abgesaugt. Über die radioaktive Messung von Adsorbens und Filtrat vergleiche die vorangehende Mitteilung.

Es sei noch kurz auf einen Punkt der Auswertung der Resultate hingewiesen. Bei den weiter unten folgenden Betrachtungen kommt es sehr wesentlich auf die möglichst genaue Bestimmung der Gleichgewichtswerte an. Meistens konnte man schon nach 8 bis 10, manchmal erst nach 13 bis 14 Stunden experimentell feststellen, dass sich die Adsorptionswerte nicht mehr änderten. In einigen Fällen liess sich aber selbst nach dieser Zeit noch eine — wenn auch sehr geringe — Zunahme beobachten. Da das Schütteln aus technischen Gründen im allgemeinen nicht wesentlich länger als etwa 15 bis 16 Stunden ununterbrochen fortgesetzt werden konnte[2]), wurde der Endwert aus dem Kurvenverlauf der Adsorption für die Zeit ∞ graphisch extrapoliert, was sich mit ziemlich grosser Sicherheit durchführen liess. In den folgenden Tabellen wird angegeben, wann dieses letztere Verfahren zu Hilfe genommen wurde.

Experimentelles.

Bei allen hier untersuchten Bariumsulfat-Systemen liess sich ausnahmslos eine über mehrere Stunden sich erstreckende Adsorptionszunahme sowohl des Actiniums (Homologes des Lanthans) wie auch des Bleies (*Th*B) feststellen; die Geschwindigkeit der Zunahme konnte man aber auf sehr verschiedene Weise beeinflussen. Die Tabelle 1 enthält die Resultate, die für den zeitlichen Gang der Adsorption des

[1]) Es handelt sich dabei nicht um Auswaschen im Sinne des Analytikers, sondern um die möglichst vollständige Entfernung des Lösungsmittels, derart aber, dass die Adsorptionsgleichgewichte dadurch nicht beeinflusst werden. [2]) Einige Schwierigkeiten dabei: die Schüttelgeschwindigkeit ändert sich, der Motor der Maschine wird allmählich heiss und erhöht die Temperatur der Umgebung usw.

Tabelle 1. **Zeitliche Änderung der Adsorption von Actinium (Lanthanhomolog) an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration und der Temperatur.** Adsorbens 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat A) in 40 cm³. HCl-Konzentration = 0·01 norm.

a) $Ba^{\cdot\cdot}$-Konz. = 0 Temp. = 19° C		b) $Ba^{\cdot\cdot}$-Konz. = 10^{-4} norm. Temp. = 22—23° C		c) $Ba^{\cdot\cdot}$-Konz. = $4\cdot10^{-4}$ norm. Temp. = 24–25° C		c) Temp. = 30–31° C	
t in Std.	Adsorption in Proz.	t in Std.	Adsorption in Proz.	t in Std.	Adsorption in Proz.	t in Std.	Adsorption in Proz.
0·03	60·2	0·04	25·5	0·05	11·1	0·05	14·1
0·04	67·1	0·08	30·0	0·12	15·2	0·10	17·9
0·06	70·7	0·10	32·5	0·20	20·6	0·20	23·3
0·07	71·4	0·15	37·1	0·40	26·4	0·5	42·1
0·10	76·9	0·20	41·4	0·60	30·5	1·42	56·8
0·20	86·1	0·30	46·0	0·80	36·2	2·60	69·4
0·26	86·8	0·40	52·3	1·02	40·2	5·05	81·4
0·28	87·5	0·60	57·7	1·40	46·0	Leider konnte diese Versuchsreihe nicht zu Ende geführt werden, weil die gewünschte Temperatur (30–31° C) nicht mehr erreicht wurde.	
0·35	89·2	0·70	64·8	1·80	49·3		
0·40	90·4	1·02	71·7	2·40	56·2		
0·50	91·9	1·40	77·4	3·03	60·4		
0·80	94·2	1·80	80·7	4·20	66·3		
1·10	95·5	2·07	85·9	5·60	71·7		
1·35	96·2	2·6	87·2	7·6	76·4		
1·6	96·8	3·1	90·5	9·5	78·6		
2·0	97·6	4·2	93·1	11·6	80·5		
2·5	98·5	5·2	95·2	14·2	81·6		
3·2	98·6	6·5	96·8	⋮	⋮		
5·5	99·3	7·4	96·7				
6·5	99·46	8·0	96·9				
7·35	99·5	9·5	97·2				
9·1	99·48	⋮	⋮				
⋮	⋮						
∞	99·5	∞	97·5	∞	84·5 (extrapoliert)		

Actiniums an 0·5 g Bariumsulfat (Präparat A) ohne Anwesenheit von Ionen des Gitters (Tabelle 1, a), und bei $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration von 10^{-4} norm. (Tabelle 1, b) bzw. $4\cdot10^{-4}$ norm. (Tabelle 1, c) gefunden wurden.

Aus der graphischen Darstellung der Daten (Fig. 1) ersieht man, dass die Geschwindigkeit der Adsorptionszunahme durch Anwesenheit von $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen zunehmender Konzentration ausserordentlich stark herabgesetzt wird. Trotz der höheren Temperatur (vgl. weiter unten) bei Tabelle 1, c (25° C) gegenüber Tabelle 1, a (19° C) war die Geschwindigkeit des Vorgangs schon bei $4\cdot10^{-4}$ norm. $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration — im Verhältnis zum „neutralen" System — so gering, dass

man in diesem Falle zwecks Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichts selbst nach einer 13- bis 14stündigen Versuchsdauer auf die graphische Extrapolation angewiesen war.

Bei Anwesenheit von SO_4''-Ionen liess sich die entgegengesetzte Wirkung beobachten (zunehmende Geschwindigkeit bei zunehmender SO_4''-Ionenkonzentration). In der Tabelle 2 sind zwei diesbezügliche Versuchsreihen angeführt. Da bei Anwesenheit von negativ aufladenden SO_4''-Ionen hohe Adsorptionswerte für das positive Actiniumion zu erwarten waren[1]), wurden diese Versuche mit dem etwas oberflächenärmeren Bariumsulfatpräparat B ausgeführt, und selbst

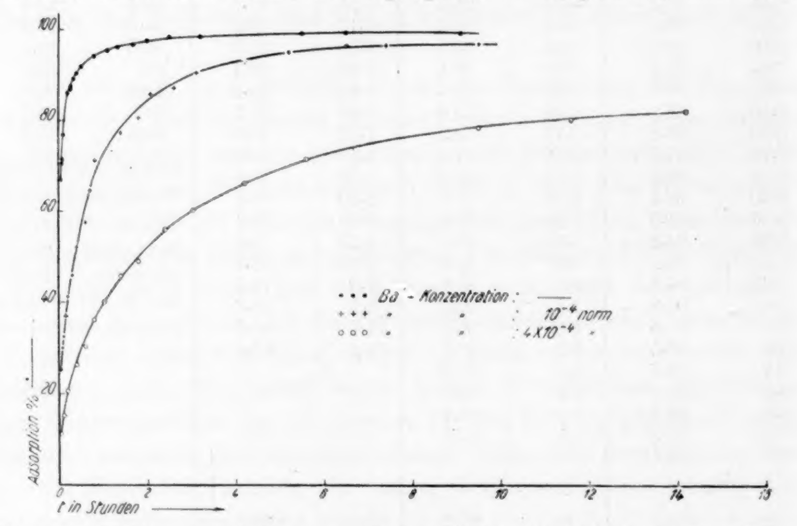


Fig. 1. Adsorption von Actinium an Bariumsulfat bei verschiedenen $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen.

von diesem Präparat wurden nicht 0·5 g (wie bei Tabelle 1), sondern nur 0·2 g für je einen Versuch genommen.

Auch fremde Elektrolyte setzen die Geschwindigkeit der Adsorptionszunahme im allgemeinen herab. In der Tabelle 3 sind die Resultate zusammengestellt, die in 0·01 norm. (Tabelle 3, a) bzw. 0·04 norm. (Tabelle 3, b) HCl-Lösungen gewonnen wurden.

Das zweiwertige schwerlösliche Blei (ThB) verhält sich in qualitativer Hinsicht genau so, wie das leichter lösliche dreiwertige Actinium. Bei der näheren Betrachtung findet man aber einen sehr grossen

[1]) O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2018. 1926. Naturw. **14**, 1198. 1926. O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 161. 1929.

Tabelle 2. Zeitliche Änderung der Adsorption von Actinium (Lanthanhomolog) an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der SO_4''-Konzentration. Adsorbens 0·2 g $BaSO_4$ (Präparat *B*) in 40 cm³. HCl-Konzentration = 0·01 norm. Temperatur 18° C.

a) H_2SO_4-Konzentration = 0				b) H_2SO_4-Konzentration = 10^{-4} norm.			
t in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.
0·05	30·5	1·8	68·1	0·05	67·4	1·25	90·15
0·10	38·0	2·3	69·0	0·08	71·8	2·05	91·8
0·15	43·5	2·7	71·1	0·10	74·8	2·50	92·6
0·20	47·1	3·05	72·9	0·15	79·1	3·5	93·85
0·25	47·8	4·40	76·7	0·20	80·4	4·4	94·54
0·30	49·7	5·8	79·3	0·25	82·4	5·7	94·9
0·40	54·7	7·2	80·3	0·30	83·8	7·2	95·36
0·50	56·0	8·35	79·9	0·40	85·7	9·2	95·8
0·60	56·5	9·60	82·4	0·50	85·9	10·8	95·7
0·80	60·2	11·65	83·0	0·60	87·2	11·9	95·9
1·0	62·1	13·8	83·4	0·70	87·7	⋮	⋮
1·2	64·0	15·2	83·6	0·80	87·9	⋮	⋮
		⋮	⋮	1·0	89·0	⋮	⋮
		∞	84·0			∞	95·8

Tabelle 3. Zeitliche Änderung der Adsorption von Actinium (Lanthanhomolog) an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration. Adsorbens 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat *B*) in 40 cm³. Temperatur 18° C.

a) HCl-Konzentrationen = 0·01 norm.				b) HCl-Konzentration = 0·04 norm.			
t in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.
0·05	58·4	2·0	86·26	0·05	39·1	2·40	77·0
0·07	60·7	2·52	88·0	0·07	43·1	3·0	78·3
0·10	65·9	3·0	88·4	0·10	45·4	3·55	81·9
0·135	68·3	4·0	89·9	0·15	51·9	4·0	81·6
0·167	71·3	5·1	91·2	0·20	54·4	5·0	85·6
0·20	72·6	6·0	91·8	0·30	57·6	6·2	86·8
0·25	74·0	8·0	91·4	0·40	61·4	8·2	88·7
0·30	75·3	9·2	92·4	0·50	61·7	9·9	90·5
0·40	76·5	11·5	92·6	0·60	63·8	11·6	90·8
0·50	78·0	⋮	⋮	0·80	65·5	13·4	91·4
0·70	79·6	⋮	⋮	1·0	68·8	15·2	91·6
0·98	82·3	⋮	⋮	1·4	72·3	⋮	⋮
1·5	84·3	⋮	⋮	1·67	72·7	⋮	⋮
		∞	92·6			∞	91·8

quantitativen Unterschied zwischen den beiden Ionenarten insofern, als die Adsorption von Blei (Tabellen 4 bis 6) ausserordentlich

Tabelle 4. Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei (*Th*B) an Bariumsulfat. Adsorbens 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat *A*) in 40 cm³. HCl-Konzentration = 0·01 norm. Temperatur 19° C.

Zeit in Minuten	Zeit in Stunden	Adsorption in Prozent	Zeit in Stunden	Adsorption in Prozent
1·5	0·025	46·3	2·0	66·5
2·4	0·040	46·5	3·1	71·3
3·6	0·06	47·7	4·1	74·6
4·8	0·08	48·2	6·2	79·7
5·4	0·09	48·5	7·9	81·7
7·2	0·12	49·0	10·4	33·3
12·0	0·20	51·9	12·1	83·6
18·0	0·30	54·3	13·6	83·7
24·5	0·41	55·8	⋮	⋮
36·0	0·60	58·1		
48·0	0·80	60·4		
60·0	1·0	60·6		
			∞	84·0

Tabelle 5. Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei (*Th*B) an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der SO_4''-Ionenkonzentration. Adsorbens 0·2 g $BaSO_4$ (Präparat *B*) in 40 cm³. HCl-Konzentration = 0·01 norm. Temperatur 19° C.

a) H_2SO_4-Konzentration = 0				b) H_2SO_4-Konzentration = 10^{-4} norm.			
t in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.
0·05	38·5	1·7	49·1	0·05	65·4	1·0	71·9
0·07	39·7	2·05	49·6	0·10	65·4	1·2	72·2
0·10	40·7	2·60	49·3	0·15	66·6	2·0	74·5
0·15	41·0	3·10	51·9	0·20	67·5	2·9	75·3
0·20	41·3	4·0	52·0	0·25	67·8	4·0	75·8
0·25	42·2	6·4	54·1	0·30	67·9	6·2	78·2
0·30	41·8	7·3	55·2	0·35	68·4	8·2	79·1
0·40	42·7	9·0	56·0	0·40	68·5	9·6	80·0
0·50	43·1	11·4	58·3	0·45	68·7	10·65	80·2
0·60	44·7	13·75	59·8	0·50	69·4	12·0	80·6
0·70	44·6	16·50	61·6	0·56	69·6	13·65	81·2
0·85	45·7	18·3	62·2	0·65	70·2	15·2	81·3
1·02	46·0	⋮	⋮	0·70	70·2	⋮	⋮
1·5	46·8			0·80	71·5		
				0·90	71·3		
		∞	64·0 (extrapoliert)			∞	81·5

Tabelle 6. **Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei** (*Th*B) **an Bariumsulfat in Abhängigkeit von der** *HCl*-**Konzentration.** Adsorbens 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat *B*) in 40 cm³. Temperatur 18° C.

a) *HCl*-Konzentration = 0·01 norm.				b) *HCl*-Konzentration = 0·04 norm.			
t in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.	*t* in Std.	Adsorption in Proz.
0·05	62·7	1·97	70·9	0·06	48·5	1·32	56·7
0·10	63·4	3·0	72·0	0·10	49·4	1·80	58·4
0·15	63·7	5·0	74·6	0·15	49·5	2·50	62·7
0·20	64·2	7·8	76·9	0·20	49·9	4·12	64·3
0·25	64·7	9·0	78·0	0·25	50·6	7·50	69·5
0·30	64·8	10·2	78·4	0·30	51·0	10·12	72·4
0·40	65·7	11·4	78·9	0·40	51·8	12·03	75·0
0·50	66·1	12·5	79·1	0·45	52·7	13·8	75·7
0·60	67·1	14·3	79·2	0·50	52·4		
0·70	67·7			0·60	53·0		
0·90	68·8			0·70	54·2		
1·0	69·2			0·80	54·7		
1·3	69·8			0·90	54·8		
1·5	70·4			1·0	55·5		
		∞	79·6			∞	76·2 (extrapoliert)

viel langsamer zunimmt als die von Actinium (Tabellen 1 bis 3). Auf Grund der Anfangswerte der Zeitadsorptionskurven wäre man in manchen Fällen sogar geneigt anzunehmen, dass hier schon nach sehr kurzer Zeit das Gleichgewicht vorliegt. Erst die viele Stunden lang fortgesetzte Untersuchung zeigt, dass dies bei weitem nicht der Fall ist.

Schon dieses unterschiedliche Verhalten von Blei und Actinium, aber auch die sehr starke und ausgeprägte Beeinflussbarkeit des zeitlichen Ganges durch Elektrolytzusätze, weisen darauf hin, dass die angeführten Zahlenwerte nicht von Zufälligkeiten herrühren, sondern dass der zeitliche Verlauf in tieferliegenden Zusammenhängen begründet ist. Dem Suchen nach diesen Zusammenhängen ist das nächste Kapitel gewidmet.

Theoretische Überlegungen.

Die in der Literatur häufig vorkommende Auffassung, dass die Adsorption, als ein reiner Oberflächenvorgang, notwendigerweise mit sehr grosser Geschwindigkeit verlaufen muss, entspricht der unmittelbaren, rein physikalischen Anschauungsweise. Viele Beobachtungen

scheinen aber dieser Auffassung zu widersprechen, wenn man jede, experimentell feststellbare Anlagerung an einer Oberfläche als Adsorption bezeichnet. Von TH. W. RICHARDS, CH. F. MACCOFFREY und H. BISBEE[1]) wurde z. B. eine sehr langsame Adsorption von Magnesiumoxalat an Calciumoxalat beobachtet. A. LOTTERMOSER und A. ROTHE[2]) haben eine lange dauernde Adsorptionszunahme von $Ag^{\cdot}$-Ionen an AgJ gefunden, H. FREUNDLICH und KAEMPFER[3]) eine solche von $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an Tierkohle. Auch die Untersuchungen von K. HOROWITZ und F. PANETH[4]) und in neuerer Zeit von F. PANETH und W. VORWERK[5]) über die Adsorption radioaktiver Substanzen an kristallinen Oberflächen haben gezeigt, dass die Adsorptionsgleichgewichte oft erst nach längerer Zeit erreicht werden.

Von den letztgenannten Autoren wurde auch eine Erklärung für diese Beobachtungen vorgeschlagen. Sie nehmen an, dass im Kristall feine Sprünge oder Spalten vorhanden sind, in welche die Flüssigkeit erst allmählich hineindiffundieren kann; oder sie rechnen damit, dass das Kristallpulver — wenigstens teilweise — aus grösseren Aggregaten besteht, die erst allmählich zertrümmert werden, wodurch die Oberfläche im Laufe der Zeit vergrössert wird. Auch M. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE[6]) vertreten im wesentlichen diese Auffassung.

Man stösst nun aber auf verschiedene Schwierigkeiten, wenn man diese Erklärung systematisch durchzuführen versucht. Schon an und für sich ist es sehr unwahrscheinlich, dass etwa zusammenhaftende Teilchen oft selbst nach 14 bis 15 Stunden lebhaften Schüttelns sich noch immer nicht vollständig zerteilt haben sollten; auch die starke Beeinflussbarkeit des zeitlichen Ganges durch die verschiedensten Ionenarten ist von diesem Standpunkt aus schwer zu verstehen. Vor allen Dingen müsste man aber einen für alle Ionenarten vollkommen gleichen Verlauf der Zeitadsorptionskurven erwarten, wenn das Ausmass der Adsorption — unter sonst gleichen Bedingungen — zu jeder Zeit nur von der augenblicklich zur Verfügung stehenden Oberflächengrösse abhinge[7]). Von einem gleichen Kurvenverlauf ist aber z. B.

[1]) TH. W. RICHARDS, CH. F. MACCOFFREY und H. BISBEE, Z. angew. Ch. **28**, 81. 1901. [2]) A. LOTTERMOSER und A. ROTHE, Z. physikal. Ch. **62**, 359. 1908. [3]) H. FREUNDLICH und KAEMPFER, Z. physikal. Ch. **90**, 700. 1915. [4]) K. HOROWITZ und F. PANETH, Ber. Wien. Akad. (IIa) **123**, 1819. 1914. Z. physikal. Ch. **89**, 517. 1915. [5]) F. PANETH und W. VORWERK, Z. physikal. Ch. **101**, 754. 1922. [6]) M. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE, loc. cit. [7]) In der vorangehenden Arbeit (S. 128) wurde noch ein weiteres Bedenken gegen diese Annahme erhoben.

im Falle von Actinium und Blei (*Th*B) keine Rede, wie man etwa aus der Fig. 2 ersehen kann[1]). Dabei sind die Versuche auf das genaueste reproduzierbar, und der Gedanke, dass man es hier mit wohldefinierten Wechselwirkungen von Ionenladungen zu tun hat, liegt auf der Hand.

Bei der näheren Betrachtung der Fig. 2 findet man als Hauptunterschied zwischen der Actinium- und der Bleikurve einen sehr viel steileren Verlauf der ersteren am Anfang. Dieser steile Teil der Kurve hört aber bald auf und der spätere Teil ist dem allgemeinen

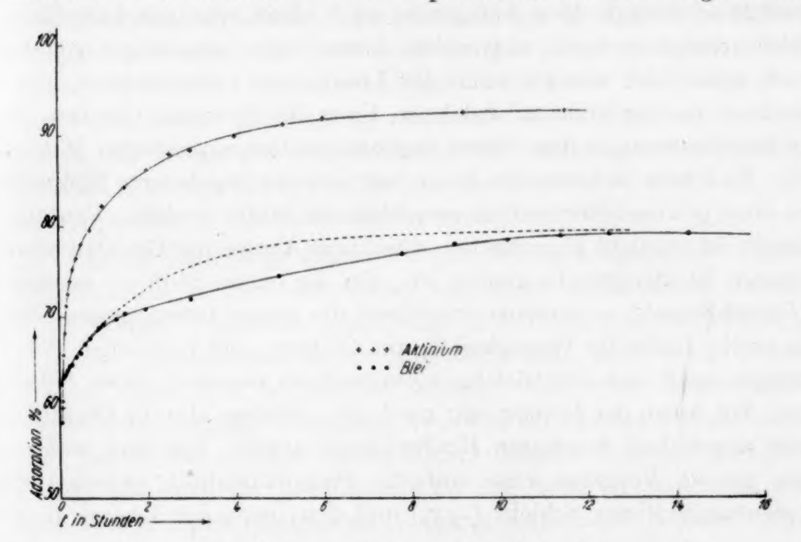


Fig. 2. Adsorption von Actinium und Blei an Bariumsulfat.

Charakter der Bleikurve ähnlich. Der Grund dafür wurde in dem Umstand gesucht, dass das Sulfat des Actiniums zwar nicht mehr ganz leichtlöslich, aber immerhin viel leichter löslich ist, als das Bleisulfat. Bei der Adsorption von Actinium an einem Sulfatgitter hat man also einerseits Erscheinungen zu erwarten, die für leichtlösliche Adsorptionsverbindungen charakteristisch sind (Einfluss der Wertigkeit), andererseits solche, die den Übergang darstellen zu den Ionen, deren Sulfate ausgesprochen schwerlöslich sind. Von dieser Vorstellung ausgehend, soll nun die rechnerische Darstellung der Zeitfunktionen versucht werden.

[1]) Die gestrichelte Kurve dieser Figur soll später (S. 284) diskutiert werden.

Das Charakteristische einer jeden Grenzschicht ist die Tatsache, dass sie den Übergang bildet zwischen den beiden Phasen, aus denen das heterogene System aufgebaut ist. Alle Vorgänge, die sich in dieser Schicht abspielen, sind also im allgemeinen als den beiden Phasen zugehörig anzusehen[1]), wenigstens was ihren durchschnittlichen Verlauf anbetrifft. Über die Kräfte, welche die Richtung des genannten Vorgangs bestimmen, soll hier nichts Näheres ausgesagt werden. Das Experiment zeigt, dass irgendwelche Kräfte vorhanden sind, die die Anlagerung eines gegebenen Elektrolyten an der Oberfläche bewirken, und zwar verläuft diese Anlagerung nach allem, was man über Grenzflächenvorgänge weiss, in gewissen Abstufungen, angefangen von dem sich mehr oder weniger nach der Lösung hin ausbreitenden Ionenzustand bis zur anderen stabileren Form des Systems, nämlich dem mehr oder weniger dem Gitter zugehörigen dehydratisierten Molekül.

Es erhebt sich nun die Frage, wie sich der angelagerte Elektrolyt zu einer gewissen Zeit auf die verschiedenen Stufen verteilt. Von vornherein ist es nicht zu erwarten, dass diese Verteilung für alle adsorbierten Elektrolyte die gleiche ist. Bei der ersten Stufe — äusserste (Ionen)-Schicht — kommen vor allem die reinen Ioneneigenschaften, in erster Linie die Wertigkeit[2]), zur Geltung und nach allen Erfahrungen stellt sich der Gleichgewichtszustand zwischen dieser Schicht und den Ionen der Lösung sehr rasch ein. Solange also die Oberfläche eine angenähert konstante Kraftwirkung ausübt, hat man während des ganzen Vorgangs eine einfache Proportionalität zwischen der Ionenmenge dieser Schicht ($=x_1$) und den Ionen der Lösung ($=y$):

$$x_1 = ay, \tag{1}$$

wo a mit zunehmender Oberflächengrösse und Polarität des Gitters, unter sonst gleichen Bedingungen aber mit der Ionenwertigkeit zunimmt.

Für die anderen Stufen des Vorgangs (Annäherung der adsorbierten Ionen an das Gitter) kann man nun aber — eine beliebige Ionenart vorausgesetzt — im allgemeinen nicht mehr eine ebenso grosse Geschwindigkeit annehmen, wie bei ausgesprochenen Ionenvorgängen. Der Gesamtvorgang verläuft mit einer gewissen Trägheit, was man auch so ausdrücken kann, dass die Zwischenstufen im allgemeinen eine längere, auch experimentell messbare Lebensdauer haben.

[1]) H. R. Kruyt, Chem. Weekbl. **27**, 114. 1930. Chem. Ztrblt. **1930**, I, 3165.

[2]) Die Adsorption in dieser äussersten Schicht ist eine Funktion der Ionenaktivität. Vgl. hierüber die Fussnote 1, S. 134, der vorangehenden Arbeit.

Die Lebensdauer der Ionen in der äusseren adsorbierten Ionenschicht z. B. wird sehr wesentlich von den spezifischen, mehr chemischen Beziehungen des betreffenden Ions zu den Gitterionen abhängen: In dem Masse, wie das betreffende adsorbierte Ion bestrebt ist, seine Ladung an den entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters — unter Bildung eines Moleküls — zu übertragen, wird in der Zeiteinheit ein grösserer oder kleinerer Bruchteil der in der äusseren Ionenschicht adsorbierten Ionen tiefer in die Grenzschicht eindringen bis zu einer „kritischen" Entfernung vom Gitter. Diese Entfernung ist dadurch charakterisiert, dass von hier aus die eigentliche Molekülbildung unmittelbar mit „unendlich" grosser Geschwindigkeit erfolgen kann, sobald das Gitter dazu Gelegenheit bietet. Die Menge der in dieser „kritischen" Entfernung zur Zeit t befindlichen Ionen soll nun mit x_2, die Menge der bei der Austauschreaktion entstandenen und zur Zeit t an der Gitteroberfläche verweilenden — also noch nicht zurückgelösten — Moleküle mit x_3 bezeichnet werden.

Für die Übergänge zwischen diesen Stufen kommen nun folgende Möglichkeiten in Betracht; dabei werden im wesentlichen dieselben Überlegungen zugrunde gelegt, die J. A. CHRISTIANSEN[1]) über gekoppelte Elementarreaktionen angestellt hat; auch seine Bezeichnungen sollen hier beibehalten werden. Wie schon oben bemerkt wurde, kann man die Übergänge zwischen der Lösung und der äussersten, mehr oder weniger beweglichen, diffusen (Ionen)-Adsorptionsschicht als einen im Verhältnis zu den weiteren Stufen im allgemeinen sehr rasch erfolgenden Vorgang betrachten. Dieser Vorgang führt also schnell zu einem Gleichgewichtszustand zwischen x_1 und y [Gleichung (1), S. 274]. In dieser äussersten Schicht verweilt nun das adsorbierte Ion eine gewisse Zeit. Nach Ablauf dieser Zeit geht es entweder in die Lösung zurück, oder aber es geht in die „kritische" Entfernung über. Die — bei einem gegebenen Adsorptionssystem und gegebenen Adsorptiv — konstante Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang sei w_1. Infolge dieses Übergangs vermehrt sich die Menge x_2 in der Zeiteinheit um den Betrag $w_1 x_1$. Andererseits erleidet x_2 auch eine Verminderung dadurch, dass ein bestimmter Teil davon — infolge der „Hydratisierungskräfte" — pro Zeiteinheit in die Lösung zurückgeht (die Wahrscheinlichkeit dafür sei w_{-1}), ein anderer Teil aber — infolge Austauschreaktion mit dem Gitter mit der (von der

[1]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Ch. 128, 430. 1927.

Umkristallisationsgeschwindigkeit abhängigen) Wahrscheinlichkeit w_2 in die dritte, nämlich die Molekülschicht übergeht. Die Vermehrung dieser dritten Stufe pro Zeiteinheit ist also $= w_2 x_2$; ihre Verminderung erfolgt durch die Rücklösung der entstandenen Moleküle mit der Wahrscheinlichkeit w_{-3}. Mathematisch ausgedrückt handelt es sich also etwa um folgende Beziehungen zwischen den einzelnen Stufen:

$$x_1 = a y, \cdots \frac{dx_1}{dt} = a \frac{dy}{dt}. \tag{Ia}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = w_1 x_1 - (w_{-1} + w_2) x_2. \tag{Ib}$$

$$\frac{dx_3}{dt} = w_2 x_2 - w_{-3} x_3. \tag{Ic}$$

Die Grössen w_1 usw. sind für eine bestimmte Ionenart und für eine gegebene Oberfläche unter definierten und konstant gehaltenen Konzentrations-, Temperaturverhältnissen und dergleichen als Konstanten anzunehmen. Auch a bleibt für ein bestimmtes System näherungsweise konstant, denn bei den in dieser Arbeit angeführten Beispielen handelt es sich um so geringe Elektrolytkonzentrationen, dass eine merkliche Oberflächenbelegung — oder richtiger gesagt: eine bemerkbare Änderung der letzteren — durch die Adsorption im Laufe der Versuchszeit kaum in Frage kommt. Andererseits konnte bei den hier angewandten Adsorbentien auch die Abnahme der Oberflächengrösse in einigen Stunden — infolge allmählicher Umkristallisation — noch nicht soviel ausmachen[1]), dass die geringe Abnahme des Wertes von a aus diesem Grunde nennenswerte Fehlermöglichkeiten zur Folge gehabt hätte.

Zu den obigen Gleichungen kommt noch der Zusammenhang zwischen der im ganzen System befindlichen Menge ($= \mu$) des in diesem Falle radioaktiven Adsorptivs und seinen Mengen in den einzelnen Stufen hinzu:

$$\mu = y + x_1 + x_2 + x_3$$

oder wenn man $y, x_1 \ldots$ in Prozenten der ganzen Menge ausdrückt, d. h. wenn man $\mu = 1$ setzt[2]):

$$1 = y + x_1 + x_2 + x_3 = (1 + a) y + x_2 + x_3,$$

und daher:

1) Über diesbezügliche direkte Versuche vgl. F. Paneth und Vorwerk, loc. cit.

2) Solange das Adsorbendum — wegen seiner geringen Menge — die Oberflächenwirkungen nicht beeinflussen kann, ist natürlich seine absolute Menge in bezug auf die Vorgänge vollkommen gleichgültig.

$$\left.\begin{aligned} y &= \frac{1 - x_2 - x_3}{1+\alpha} \cdots, \\ x_1 &= \frac{\alpha}{1+\alpha}(1 - x_2 - x_3) \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Setzt man diesen Wert von x_1 in Gleichung (IIa) und (IIb) ein, so erhält man ein System von zwei Differentialgleichungen:

$$\frac{dx_2}{dt} = -\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} w_1 + w_{-1} + w_2\right) x_2 - \frac{\alpha}{1+\alpha} w_1 x_3 + \frac{\alpha}{1+\alpha} w_1. \qquad \text{(IIa)}$$

$$\frac{dx_3}{dt} = w_2 x_2 - w_{-3} x_3. \qquad \text{(IIb)}$$

Die allgemeine Lösung des Systems (II) ist von der Form:

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= C_1 \cdot e^{-\alpha_1 t} + C_2 \cdot e^{-\alpha_2 t} + C_3, \cdots \\ x_3 &= C_1' \cdot e^{-\alpha_1 t} + C_2' \cdot e^{-\alpha_2 t} + C_3' \cdots \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III)}$$

Darin ist (nach Zusammenziehung des Wurzelausdrucks):

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-3} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 - w_{-3}\right)^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 w_2}}{2} \\ \alpha_2 &= \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-3} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 + w_{-1} + w_2 - w_{-3}\right)^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} \cdot w_1 w_2}}{2}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

C_1, C_2, C_3 und C_1', C_2', C_3' sind aus α, $w_1 \ldots$ usw. und aus den beliebigen Integrationskonstanten zusammengesetzte konstante Grössen. Nach Gleichung (2) und (III) lässt sich nun y dann folgendermassen ausdrücken:

$$y = A_1 \cdot e^{-\alpha_1 t} + A_2 \cdot e^{-\alpha_2 t} + A_3,$$

oder mit Rücksicht auf die Randbedingung:

$$y_{t \to \infty} = A_3, \cdots y - y_\infty = A_1 \cdot e^{-\alpha_1 t} + A_2 \cdot e^{-\alpha_2 t}. \qquad \text{(IV)}$$

Bevor zur Prüfung der Frage übergegangen werden soll, ob eine Gleichung von dieser Form den im vorigen Kapitel angeführten experimentellen Befunden Rechnung zu tragen imstande ist, sei noch kurz auf einige formale Zusammenhänge der obigen Ansätze hingewiesen.

Aus den Gleichungen (I) ersieht man, dass der stationäre Zustand zwischen x_1 und x_2 durch die Beziehung charakterisiert ist:

$$x_2 = \frac{w_1}{w_{-1} + w_2} x_1 = \frac{w_1}{w_{-1} + w_2} \alpha y \cdots \qquad (4)$$

Nun ist es leicht einzusehen, dass dieser Zustand schnell erreicht wird, wenn das primär in der äussersten beweglichen Schicht adsorbierte Ion ein sehr grosses Bestreben hat, in die „kritische" Entfernung überzugehen [wenn also w_1 gross ist[1]) im Verhältnis zu $(w_{-1} + w_2)$] und wenn dabei durch heftiges Schütteln oder Rühren dafür gesorgt wird, dass die Proportionalität in Gleichung (1) (S. 274) trotzdem durchweg streng erfüllt bleibt. In diesem Falle hat man es also schon nach kürzester Zeit mit einem einfachen System von Gleichungen zu tun:

$$x_1 = ay$$

$$x_2 = \frac{w_1}{w_{-1} + w_2} ay$$

$$\frac{dx_3}{dt} = \frac{w_1 w_2}{w_{-1} + w_2} ay - w_{-3} x_3.$$

Hier kann man also x_1 und x_2, ausserdem nach Gleichung (2) auch x_3 durch y ausdrücken, und so erhält man:

$$-\frac{dy}{dt} = \left[\frac{w_1 w_2}{aw_1 + (1+a)(w_{-1} + w_2)} a + w_{-3}\right] \cdot y - w_{-3} \cdot \frac{w_{-1} + w_2}{aw_1 + (1+a)(w_{-1} + w_2)}. \quad \text{(V)}$$

Die Lösung lässt sich in der Form angeben:

$$y = A \cdot e^{-\alpha t} + b,$$

(A, α und b sind Konstanten) oder mit Rücksicht auf das Gleichgewicht $y_{t \to \infty} = b$:

$$y - y_\infty = A \cdot e^{-\alpha t}. \quad \text{(VI)}$$

Dabei ist α gleich dem Klammerausdruck vor y in Gleichung (V). Wenn w_1 sehr gross ist im Verhältnis zu $(w_{-1} + w_2)$ und a einen verhältnismässig kleinen Wert hat, lässt sich dieser Ausdruck mit einer gewissen Näherung vereinfachen:

$$\alpha \sim \frac{w_2}{1 + \frac{w_{-1} + w_2}{aw_1}} + w_{-3}. \quad (5)$$

---

[1]) In betreff der Wahrscheinlichkeiten w_1 und w_{-1} ist auch die Annahme möglich, dass die erstere (w_1) für die verschiedenen Ionenarten nicht sehr verschieden ist, wohl aber die zweite (w_{-1}) je nach der Löslichkeit der Adsorptionsverbindung. Es ist leicht einzusehen, dass dabei das Resultat der Überlegungen in formaler Hinsicht dasselbe bleibt.

Diskussion der Resultate.

In dem vorangehenden Kapitel wurde versucht, die in einer festflüssigen Grenzschicht sich abspielenden Vorgänge als Übergänge zwischen den mehr oder weniger stabilen Anfangsstufen einer chemischen Reaktion zu deuten. Der zeitliche Verlauf solcher verzögerten Reaktionen lässt sich — wie gezeigt wurde — unter Bedingungen, die bei den hier zu besprechenden Adsorptionssystemen näherungsweise erfüllt gewesen sein müssen, ohne Schwierigkeiten darstellen. Nun kann man über die in der Gleichung (IV) vorkommenden Konstanten — wenn versucht werden soll, diese Gleichung auf ein bestimmtes Adsorptionssystem anzuwenden — von vornherein nichts Näheres angeben. Im allgemeinen ist vorläufig nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, ob in einem gegebenen Falle die eine oder die andere Grösse in Gleichung (IV) klein oder gross sein muss. Ausserdem kann in einfacheren Adsorptionssystemen — wenigstens halbquantitativ — auch vorausgesagt werden, wie die in dem vorangehenden Kapitel definierten Grössen durch Variation der Versuchsbedingungen beeinflusst werden müssen. Wir wollen uns also hier im wesentlichen auf die Frage beschränken, ob sich das angeführte Beobachtungsmaterial rein formal im Sinne von Gleichung (IV) darstellen lässt. In zweiter Linie wird die Frage gestellt, durch welche Eigenschaften des Systems eine bestimmte Konstante der Gleichung (IV) im einzelnen definiert ist.

Die Beantwortung der ersten Frage soll zunächst am Beispiel der Adsorption des (lanthanhomologen) Actiniums versucht werden. Die Möglichkeit der Anwendung von Gleichung (IV) auf das angeführte experimentelle Material ist leicht zu prüfen, wenn der eine der Exponenten a_1 und a_2 im Verhältnis zum anderen gross ist. In diesem Falle kann man das eine Glied der rechten Seite von Gleichung (IV) gegenüber dem anderen bei grösseren Werten von t praktisch vernachlässigen; in den späteren Zeitpunkten lassen sich also die Zeitadsorptionskurven in der einfachen Form der Gleichung (V) (S. 278) darstellen. Diese Möglichkeit wurde nun angenommen. Es wurde also derart verfahren, dass man den Gleichgewichtswert (y_∞) von den in den jeweiligen Zeitpunkten gefundenen y-Werten subtrahierte und die Logarithmen dieser Differenzen in Abhängigkeit von der Zeit graphisch darstellte. In der Fig. 3 sind die Daten der Tabellen 1,b und 1, c (bei 25° C) dargestellt[1]). Wie man sieht, gehen die logarithmischen

[1]) In den Tabellen 1 bis 6 sind die adsorbierten Mengen — und nicht die

Kurven praktisch schon nach 1 bis 2 Stunden je in eine Gerade über. Die Neigung der Geraden ergibt den kleineren Exponenten (a_1) in Gleichung (IV), ihr Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den Wert von A_1. Nach Kenntnis dieser Grössen wird das erste Glied ($A_1 \cdot e^{-a_1 t}$) in Gleichung (IV) für die kleineren Werte von t berechnet und von den jeweiligen, experimentell gefundenen Werten von $(y - y_\infty)$ subtrahiert. Die Logarithmen der so erhaltenen Differenzen

$$(y - y_\infty - A_1 \cdot e^{-a_1 t})$$

sind in der Fig. 3 ebenfalls als Zeitfunktion dargestellt.

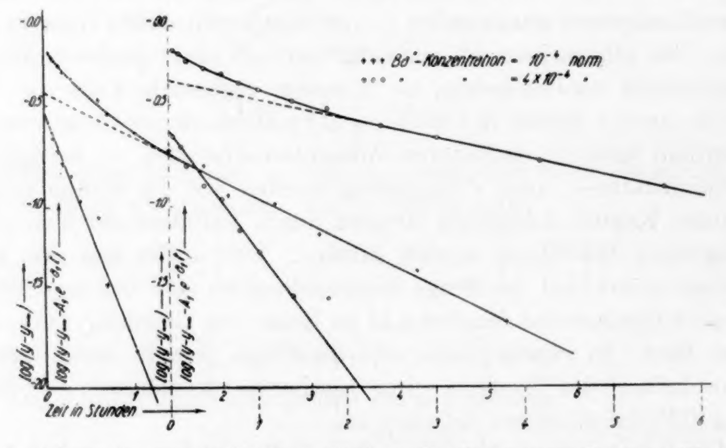


Fig. 3. Adsorption von Actinium an Bariumsulfat bei Anwesenheit von $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen (Tabelle 1, b und 1, c). Die zeitliche Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung.

Die Angaben der Tabellen 1, a bis 3 wurden auf dieselbe Weise bearbeitet, wie die von den Tabellen 1, b und 1, c. Ausser den für die Adsorption von Actinium gefundenen Daten sind nun in den Fig. 4 bis 8 vergleichsweise auch die für die Adsorption von Blei je in demselben System gefundenen und in den Tabellen 4 bis 6 angeführten Resultate dargestellt.

Die Fig. 3 bis 8 zeigen nun deutlich, dass sich die logarithmischen Kurven im Falle des Actiniums je aus zwei Geraden zusammensetzen lassen, d. h., dass der zeitliche Verlauf der Adsorption in diesem

y-Werte — in Prozenten angegeben. Der Gleichgewichtswert der Adsorption beträgt z. B. in Tabelle 1 b) 97·4%, d. h. $(x_1 + x_2 + x_3)_{t \to \infty} = 0{\cdot}974$. Nach Gleichung (2) (S. 277) ist also $y_\infty = 0{\cdot}026$ usw.

Falle mit Hilfe von Gleichung (IV) in allen hier behandelten Systemen ziemlich gut beschrieben werden kann.

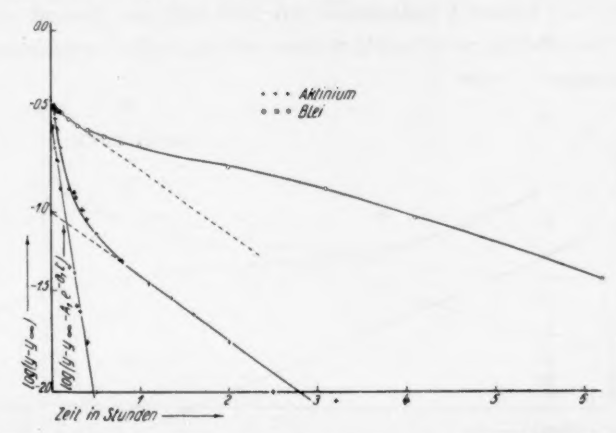


Fig. 4. Graphische Darstellung der Adsorptionswerte von Tabelle 1, a und 4. Die zeitliche Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung.

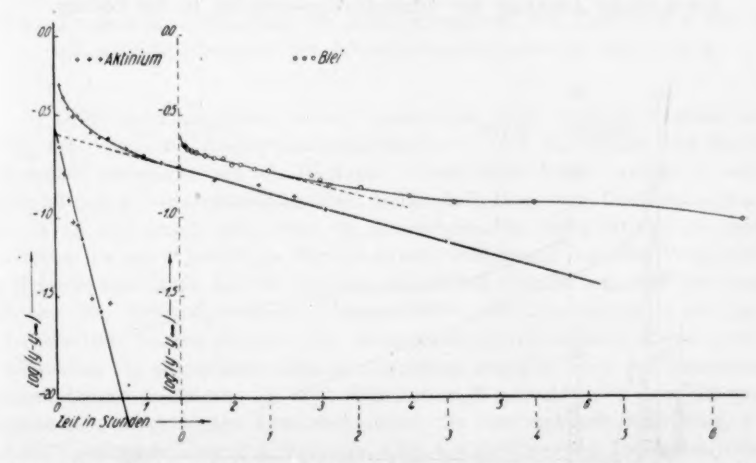


Fig. 5. Graphische Darstellung der Adsorptionswerte von Tabelle 2, a und 5, a. Die zeitliche Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung.

Was nun die Adsorption von Blei (*Th*B) anbetrifft, so ersieht man aus den graphischen Darstellungen, dass die logarithmischen Kurven hier im allgemeinen einen recht komplizierten Gang aufweisen. Nach allem, was experimentell ermittelt werden konnte, ist aber mit ziemlicher Sicherheit zu schliessen, dass der Anfang aller

dieser Kurven — durchschnittlich bis etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden — aus einem geradlinigen Stück besteht (siehe die Figuren). Nun ist die

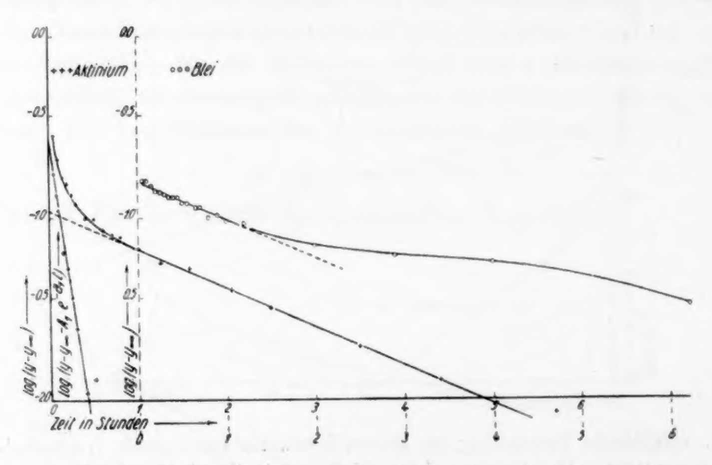


Fig. 6. Graphische Darstellung der Adsorptionswerte von Tabelle 2, b und 5, b. Die zeitliche Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung.

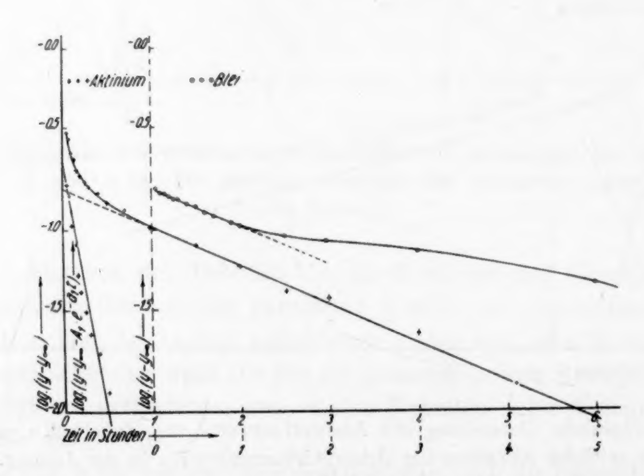


Fig. 7. Graphische Darstellung der Adsorptionswerte von Tabelle 3, a und 6, a. Die zeitliche Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung.

Übergangswahrscheinlichkeit w_1 bei dem Blei sicher sehr gross ($PbSO_4$ ist sehr schwer löslich), und deshalb sind wohl die Überlegungen, die am Ende des vorangehenden Kapitels angestellt wurden (siehe S. 278),

auf diesen Fall schon mit grosser Annäherung zu übertragen. Der geradlinige Verlauf am Anfang der Bleikurven ist also wohl kaum anders zu deuten, als dass hier der stationäre Zustand [Gleichung (4), S. 277] annähernd schon in den ersten Minuten erreicht wird[1]). Dieser

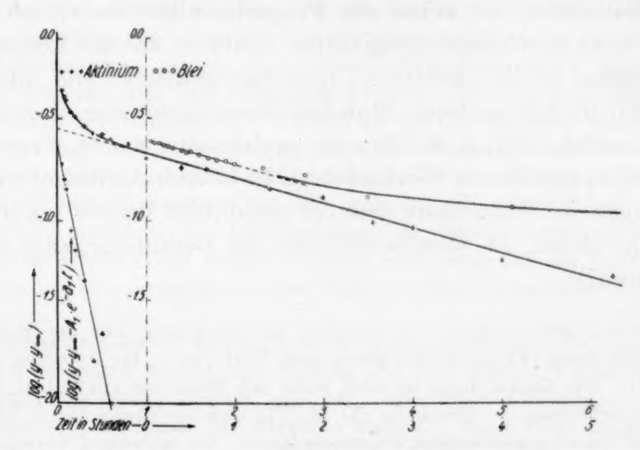


Fig. 8. Graphische Darstellung der Adsorptionswerte von Tabelle 3, b und 6, b. Die zeitliche Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Lösung.

---

[1]) In der vorangehenden Arbeit wurden auch einige typische Systeme untersucht, bei denen die Adsorptionsverbindungen — die Halogenide des (lanthanhomologen) Actiniums und des Radiums — sehr leicht löslich waren. In solchen Fällen ist nun w_1 vernachlässigbar klein und deshalb kann man die Gleichungen (Ib) und (Ic) (S. 276) ausser acht lassen. In diesen speziellen Fällen ist also die Gesamtadsorption zu einer beliebigen Zeit praktisch unabhängig von der Vorgeschichte des Systems und hängt nur von der augenblicklichen Oberflächengrösse und -ladung und von den thermodynamischen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. In ein und demselben System wird also die Adsorption verschiedener Ionen durch die in Gleichung (1) angegebene einfache Beziehung geregelt, wo a mit zunehmender Ionenwertigkeit zunimmt. Es lässt sich nun z. B. aus den mit den Silberjodidsuspensionen ausgeführten Versuchen (siehe die vorangehende Mitteilung, S. 132 und 133) schliessen, dass der Wert von a für das dreiwertige Actinium etwa 35- bis 40 mal grösser sein muss, als für das zweiwertige Radium.

Der enorm starke Einfluss der Wertigkeit — wenigstens bei den extrem geringen Konzentrationen des Adsorptivs — kommt auch bei der Adsorption an neutralen (nicht geladenen) Gitteroberflächen zur Geltung. An 0·5 g $BaSO_4$ (Präparat B) wurde z. B. das dreiwertige Actinium (Tabelle 3, S. 134) am Anfang der Zeitkurven — wo die höheren Stufen der Anlagerung nur noch einen kleinen Prozentsatz gegenüber der äussersten Ionenschicht (x_1) ausmachen — bis etwa 58% adsorbiert. Für die Adsorption des einwertigen Thalliums (radioaktiv, als *ThC''*) in demselben $BaSO_4$-System und unter denselben Bedingungen wurden folgende

Zustand wird aber durch die Austauschreaktion (Übergang von x_2 nach x_3) dauernd gestört; da nun im stationären Zustand die Menge x_2 — wegen der grossen Übergangswahrscheinlichkeit w_1 — ein Vielfaches von x_1 ausmacht, wird das $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion unter den gegebenen Diffusionsverhältnissen — wobei die Proportionalität in Gleichung (1) (S. 274) nicht durchwegs streng erfüllt bleibt — aus der Lösung nicht schnell genug in die „kritische" Lage nachgeliefert. Die Adsorption bleibt also in den späteren Stunden etwas hinter den theoretischen Werten zurück (Fig. 2, S. 273; die gestrichelte Kurve dieser Figur stellt den „theoretischen" Verlauf dar). In Übereinstimmung mit dieser Erklärungsweise findet man, dass der geradlinige Verlauf um so länger dauert, je kleiner die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs ist [vgl. die Figuren[1])].

Aus den Figuren scheint das Resultat hervorzugehen, dass der Wert von a für Blei [Gleichung (VI)] ungefähr gleich dem Wert von a_1 für Actinium ist [Gleichung (IV)]. Der Grund dafür ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben, weil sich die einzelnen Grössen in Gleichung (3) (S. 277) und Gleichung (5) (S. 278) noch nicht scharf genug gegeneinander abgrenzen lassen. Die bisherigen Variationen der Versuchsbedingungen scheinen aber — worauf hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll — mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Deutungsmöglichkeit zuzulassen, dass die ungefähre Gleichheit $a \sim a_1$ im wesentlichen in der Gleichheit von w_2 und w_{-3} für die beiden Adsorptivionenarten begründet sein wird. Das würde soviel bedeuten, dass w_2 und w_{-3} (wenigstens im Falle nicht zu leicht löslicher Adsorptionsverbindungen) im wesentlichen nur mehr Funktionen des Gitters sind.

Die genauere Prüfung dieser Deutungsweise ist um so wünschenswerter, als sie mit der Frage nach dem Wesen der dritten Stufe des Vorgangs (Übergang aus dem „kritischen" Zustand in die Gitteroberfläche, also die eigentliche Molekülbildung) auf das engste zusammenhängt. Sollte nämlich z. B. w_{-3} im wesentlichen nur eine Funktion des Gitters sein, dann kommt man etwa zum folgenden Bild über diese dritte Stufe: An gewissen Stellen werden $BaSO_4$-Moleküle der Oberfläche

---

Resultate gefunden. In 3 Minuten: 0·34%, in 4·2 Minuten: 0·65%, in 5 Minuten: 0·30%, in 6 Minuten: 0·32%.

Wenn nun in den hier behandelten Bariumsulfat-Systemen die für das zweiwertige Blei am Anfang der Zeitkurven gefundenen Adsorptionswerte lediglich auf denselben Vorgang beruhten, wie die ebenfalls in den allerersten Minuten für das dreiwertige, aber leichter lösliche Actinium gefundenen (Adsorption fast nur in der äussersten Ionenschicht), dann wären für das zweiwertige Blei Anfangsadsorptionswerte von nur einigen Prozent zu erwarten. Die in Wirklichkeit gefundenen hohen Anfangswerte sprechen also dafür, dass hier auch die höheren Stufen der Anlagerung sehr schnell zur Geltung kommen.

[1]) Eine starke Neigung des geradlinigen Teils von log $(y - y_\infty)$ bedeutet einen grossen Wert von a_1 (für das Actinium) bzw. von a (für das Blei).

— wohl infolge Umordnung der Oberflächenschichten — gelockert und gewinnen eine grosse Tendenz, in die flüssige Phase überzugehen. Dieser Übergang erfolgt aber im allgemeinen nicht so, dass das ganze $BaSO_4$-Molekül die Oberfläche verlässt, sondern ein gewisser Bruchteil der gelockerten Moleküle geht dissoziiert in die Lösung. An einigen Stellen löst sich zuerst das SO_4''-Ion ab, an anderen zuerst das $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion, während das SO_4''-Ion noch eine gewisse Zeit im Gittergefüge bleibt. An diesen letztgenannten „negativen" Aktivstellen erfolgt nun der eigentliche Austausch zwischen einem, in der unmittelbaren Nähe verweilenden positiven Ion (z. B. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion) und dem sich ablösenden $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion. Die Verweilzeit des auf diese Weise entstandenen Gebildes (z. B. $PbSO_4$) an der Oberfläche ist nun davon abhängig, wie lange noch das (Gitter)-SO_4''-Ion im Gittergefüge bleiben kann[1]), was wiederum von dem Ausmass der Gitterstörung an der betreffenden Stelle abhängt. Nach Ablauf dieser Verweilzeit löst sich auch das SO_4'' und mit ihm das ganze $PbSO_4$-Molekül vom Gitter ab. Da nun dadurch die (Gleichgewichts)-Konzentration des Bariumsulfats in der Lösung vermehrt wird, muss sich ein $BaSO_4$-Molekül aus der Lösung an irgendeiner anderen Stelle des Gitters abscheiden (Umkristallisation).

Es erscheint möglich, diesem Problem auch dadurch näher zu kommen, dass man durch besondere Auswahl der Systeme und eine grössere Variation der Versuchsbedingungen einige Grössen aus den angeführten Gleichungen eliminiert und w_2 bzw. w_{-3} bestimmt. Die Versuche werden in dieser Richtung fortgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, die kinetischen Vorgänge bei der Adsorption des Bleies (gemessen als ThB) und des lanthanhomologen Actiniums (gemessen als $MsTh_2$) an Bariumsulfatoberflächen rechnerisch darzustellen.

1. Die Zeit-Adsorptionskurven sind in ein und demselben Adsorptionssystem ausgesprochen typisch für das zu adsorbierende

[1]) Eine ganz besondere Fragestellung dabei ist nun die, was das weitere Schicksal der etwa auf die hier beschriebene Weise an der Oberfläche entstandenen Moleküle sein wird, wenn gleichzeitig die flüssige Phase dauernd etwas übersättigt an Molekülen des Gitters gehalten wird, und deshalb die Menge der festen Phase sich inzwischen dauernd vermehrt (auskristallisiert). Es ist denkbar, dass bei der Anordnung der neuen Kristallschichten spezifische strukturelle Eigenschaften (Gittertyp) sich geltend machen, indem die eine Art der bei dem Austausch entstandenen Adsorptivmoleküle sich in die neu hinzukommende Gitterschicht regelmässig einfügt (Mischkristallbildung), während eine andere Art dieser Moleküle auch beim Entstehen der festen Phase nur eine vorübergehende Existenz an der betreffenden Gitterstelle haben kann (eigentliche Adsorption). Die Beantwortung dieser Frage erfordert naturgemäss eine ganz andere Arbeitsmethodik als die hier angewandte; auf Grund der vorliegenden Untersuchungen lassen sich also über die Einbaumöglichkeiten keinerlei Aussagen machen. Von den neueren diesbezüglichen Arbeiten seien hier erwähnt O. Hahn (Ber. Berl. Akad. **1930**. XXX), N. Riehl und H. Käding (Z. physikal. Ch. (A) **149**, 180. 1930) usw.

Ion. Im Falle ein und desselben Adsorptivions lässt sich der zeitliche Verlauf der Adsorptionswerte durch alle Charakteristiken des Systems — Menge und Beschaffenheit des Adsorbens, Zusammensetzung des Lösungsmittels, Temperatur usw. — beeinflussen.

2. Eine Erklärung der Vorgänge erscheint möglich, wenn man annimmt, dass die Adsorption nicht aus einem einzigen Vorgang besteht, sondern dass sich dabei im allgemeinen verschiedene Stufen einer für das Entstehen von festen Phasen charakteristischen Reaktion (Molekülbildung) geltend machen. Die niedrigeren dieser Stufen regeln sich nach der Wertigkeit, die höheren werden je nach den spezifischen Affinitäten der betreffenden Ionenart zu den Gitterionen mit verschiedener Geschwindigkeit erreicht, und auch ihre mittlere Lebensdauer ist verschieden gross.

3. Die jeweiligen Übergänge zwischen den sich derart ergebenden Adsorptionsschichten werden vom reaktionskinetischen Standpunkt aus betrachtet und als mit kleinerer oder grösserer Trägheit behaftete Anfangsstufen einer monomolekularen Reaktion aufgefasst, deren Geschwindigkeit letzten Endes durch die Umkristallisation des Adsorbens bestimmt wird.

4. Diese Vorstellungen werden analytisch entwickelt und an dem experimentellen Material geprüft. Es zeigt sich, dass sich die Erscheinungen in allen hier untersuchten Systemen auf dieser Grundlage in formaler Hinsicht gut darstellen lassen. Die zahlenmässige Herleitung der in den Gleichungen vorkommenden Konstanten aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Adsorptionssystems ist derzeit noch nicht möglich.

Herrn Prof. Dr. Otto Hahn möchte ich für seine Anregungen und für die Bereitstellung der Mittel seines Instituts auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Mein bester Dank gilt auch der Königlich Ungarischen Kultusregierung, deren Unterstützung mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Allotropie bei Flüssigkeiten. I.

Von

A. Smits.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 12. 30.)

Die Theorie der Allotropie des Verfassers, welche 1912 auf Flüssigkeiten angewandt wurde, ist hier, nachdem die Allotropie bei flüssigem Helium und Äthyläther beobachtet worden ist, näher betrachtet,

1912 erweiterte ich die Theorie der Allotropie dahin, dass sich auch bei Flüssigkeiten Monotropie oder Enantiotropie bei einfachen Stoffen vorfinden müsse[1]).

Ich stellte damals fest, dass die Erscheinung der Allotropie bei Flüssigkeiten noch nie beobachtet wurde, dass aber an ihrem Vorhandensein nicht gezweifelt werden könne. Viele Jahre später wurde durch Keesom und Wolfke[2]) bei Helium der erste Fall aufgefunden, und vor kurzem fanden Mazur und Wolfke[3]) ein zweites Beispiel bei Äthyläther auf. Ich halte deshalb den Augenblick für gekommen, meine Betrachtung von 1912, die bisher nur in den Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam erschienen sind, in dieser Zeitschrift einem weiteren Kreise vorzuführen.

Wir stellen uns also auf den Standpunkt der Theorie der Allotropie, die annimmt, dass jede Phase eines sogenannten einfachen Stoffes aus verschiedenen Molekülarten (Pseudokomponenten) besteht, und dass der Stoff sich nur dann wie ein Einkomponentensystem oder unär verhalten kann, wenn die verschiedenen Molekülarten miteinander in innerem Gleichgewicht sind. Es sei auch hier nochmals daran erinnert, dass nach der Theorie der Allotropie der Begriff „verschiedene Molekülarten" möglichst weit zu fassen ist, so dass er alle möglichen Unterschiede von den gröbsten, wie bei den polymeren Pseudokomponenten, bis zu den feinsten, wie in den verschiedenen Quantenzuständen, umfasst[4]).

---

1) Akad. Amsterdam Versl. 1912, S. 418. 2) Keesom und Wolfke, Akad. Amsterdam Versl. **36**, 1204. 1927. 3) Mazur und Wolfke, Nature **126**, 649, 684. 1930. 4) Theorie der Allotropie, S. 2. Akad. Amsterdam Versl. **32**, 349. 1923. Ber. Sächs. Ges. **75**, 58. 1923.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Erscheinung der Allotropie bei Flüssigkeiten dann auftreten wird, wenn das Pseudosystem Entmischung in flüssiger Phase zeigt.

In Fig. 1 ist die ζ, x-Linie für den Fall eingetragen, dass bei vorgegebenem Druck und Temperatur Entmischung im Flüssigkeitsgebiet auftritt. Es ist zu bemerken, dass l_1 und l_2 die koexistierenden Flüssigkeitsphasen des Pseudosystems darstellen, während die beiden Minimumpunkte L_1 und L_2 die flüssigen Phasen angeben, die auftreten können, wenn das System sich in innerem Gleichgewicht befindet, oder sich mit anderen Worten unär verhält. Der Maximumpunkt M zeigt, wie wir weiter unten sehen werden, das labile innere Gleichgewicht an.

Die beiden Flüssigkeitsphasen L_1 und L_2 sind nicht mischbar, und wenn man sie zusammenbringt, wird sich die metastabile Flüssig-

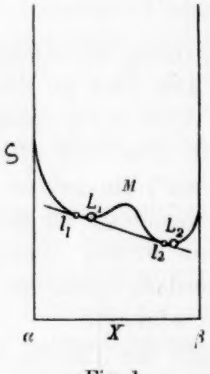


Fig. 1.

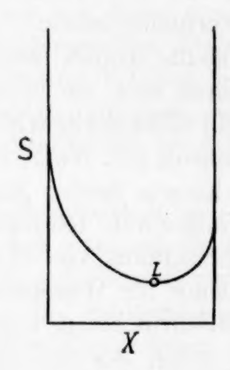


Fig. 2.

keit L_1 in die stabile Flüssigkeit L_2 umwandeln, was also einem Impfen der metastabilen Flüssigkeit gleichkommt.

Wie Fig. 1 zeigt, liegt der metastabile unäre Flüssigkeitspunkt L_1 innerhalb und der stabile unäre Flüssigkeitspunkt L_2 ausserhalb des Entmischungsgebiets, und es ist wichtig festzustellen, was eintreten wird, wenn man nach solchen Temperaturen geht, dass im Pseudosystem die kritische Mischungserscheinung auftritt. Die koexistierenden Phasen L_1 und L_2 nähern sich dann mehr und mehr einander, um im kritischen Mischungspunkt zusammenzufallen, d. h. sie sind dann identisch geworden. Die ζ, x-Linie ist dann zu einer Kurve mit nur einem Minimum geworden, wie es Fig. 2 zeigt. Es ist bekannt, dass vor Aufhören der Koexistenz der zwei flüssigen Phasen l_1 und l_2 das Maximum M verschwindet, weil es mit dem

Minimum L_1 zusammenfällt, wobei ein Wendepunkt mit horizontaler Tangente auftritt.

Von diesem Augenblick an ist also die Existenz einer metastabilen unären Flüssigkeit nicht mehr möglich, und zwar tritt dieser Umstand schon ein, bevor in dem Pseudosystem der kritische Mischungspunkt erreicht ist.

Diese Überlegung reicht schon hin, um für eine T, x-Darstellung die Lage der unären Flüssigkeitslinien für das pseudobinäre System anzugeben.

Nehmen wir den allgemeinen Fall an, dass das Pseudosystem einen oberen und einen unteren kritischen Mischungspunkt besitzt, dann erhalten wir die Verhältnisse, die Fig. 3 wiedergibt. Die geschlossene Kurve PP_1 zeigt die koexistierenden Flüssigkeitsphasen im Pseudosystem. Ausserhalb des Entmischungsgebiets liegt die Kurve LL_1, die die Lage der stabilen inneren Gleichgewichte in der unären Flüssigkeitsphase angibt. Innerhalb dieses Gebiets liegen auf der geschlossenen Linie $L' L_0 L'_1$ die metastabilen und labilen inneren Flüssigkeitsgleichgewichte. Diese Kurve mündet in den Punkten L' und L'_1 kontinuierlich in den geometrischen Ort der Maxima M der ζ, x-Kurve ein. Und da für diesen Punkt $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{PT} = 0$ gilt, ebenso wie bei dem stabilen und metastabilen unären

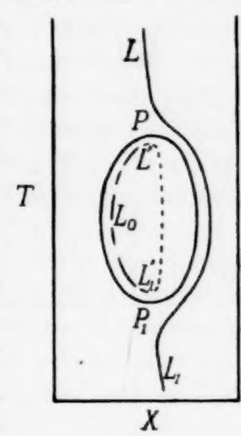


Fig. 3.

Gleichgewicht, aber $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{PT} < 0$ ist, können wir den geometrischen Ort der Maxima M die Kurve der labilen inneren Gleichgewichte nennen.

Für den hier betrachteten Fall haben wir zu tun mit zwei flüssigen Phasen, deren eine stets stabil ist, und deshalb haben wir hier die Erscheinung der Monotropie bei einer Flüssigkeit vor uns.

Es ist nun interessant zu untersuchen, was geschehen wird, wenn das Entmischungsgebiet einer der Schmelzlinien des Pseudosystems begegnet.

Zunächst will ich aber noch bemerken, dass Schoevers[1]) sich unter Leitung von Bakhuis Roozeboom mit dem Problem der Tauto-

[1]) Schoevers, Diss. Amsterdam 1907.

merie beschäftigte. Er unterliess es aber, die ζ, x-Kurven zu behandeln und führte aufs Geradewohl nur die Kurve ein, die wir oben als Kurve der stabilen inneren Flüssigkeitsgleichgewichte bezeichnet haben. Seine Darstellung ist hier als Fig. 4 wiedergegeben.

Wenden wir aber die oben aus der Betrachtung der ζ, x-Kurven erhaltenen Resultate auf das vorliegende Problem an, und setzen wir voraus, dass das Entmischungsgebiet die Schmelzkurve der höchstschmelzenden Komponente begegnet, so erhalten wir Fig. 5. Man ersieht aus ihr, dass es nötig ist, das Zwischenstück zwischen den zwei

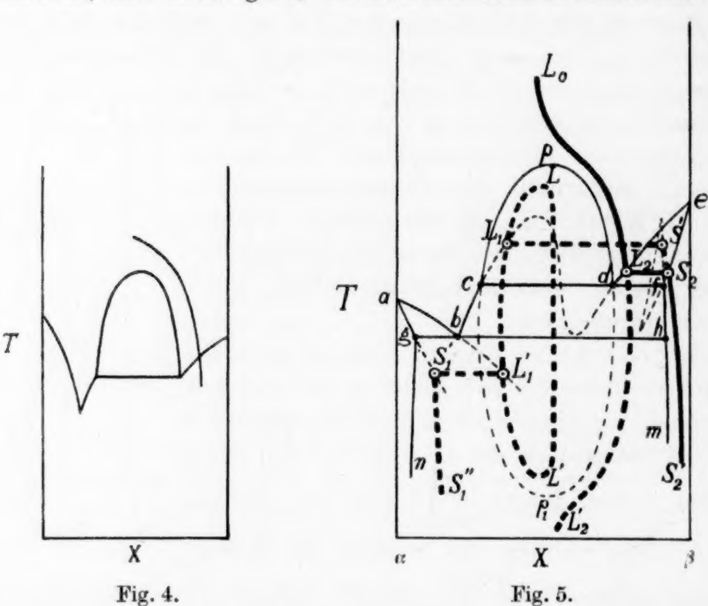


Fig. 4. Fig. 5.

Teilen *ed* und *cb* der unterbrochenen Schmelzkurve der Pseudokomponente β anzugeben, und ebenso das damit in Beziehung stehende Zwischenstück zwischen den Mischkristallkurven *ef* und *mf*. Die Frage ist nun, wo die Flüssigkeitskurve des unären Systems die des Pseudosystems treffen wird.

Zunächst sieht man, dass die stabile unäre Flüssigkeitskurve der Schmelzkurve in L_2 begegnet, so dass in diesem Punkte bei Ausfall von Verzögerungserscheinungen vollständige Erstarrung eintreten wird.

Die festen Zustände, die sich unterhalb dieser Temperatur in innerem Gleichgewicht befinden, und also ebenfalls dem unären System angehören, liegen auf dem Kurvenstück $S_2 S'_2$. Weiterhin ersieht man

aus der Figur, dass einer der beiden metastabilen Teile der Schmelzkurve der Pseudokomponente β die metastabile Flüssigkeitskurve des unären Systems in L_1 schneidet. Bei der Temperatur, die diesem Schnittpunkt entspricht, müssen sich auch die Verlängerung der Mischkristallkurve mf in das metastabile Gebiet und die Kurve der festen inneren Gleichgewichte $S_2 S'_2$ schneiden. Der Schnittpunkt ist mit S' bezeichnet.

Hieraus folgt, dass bei Abkühlung der metastabilen unären Flüssigkeit von höherer Temperatur und bei Abwesenheit von Verzögerungserscheinungen bei L' vollständige Erstarrung zu der metastabilen unären festen Phase S' auftreten wird, die aber bei S_2 stabil wird. Das bemerkenswerte hierbei ist also, dass für diesen Fall ein metastabiler Erstarrungspunkt höher liegt als der entsprechende stabile, und dies liegt darin begründet, dass es sich im vorliegenden Falle nicht um Monotropie im festen Zustand, sondern um Monotropie im flüssigen Zustand handelt. Die T, X-Figur lässt uns aber noch mehr erkennen. Es zeigt sich für den Fall, dass der metastabile Teil des Entmischungsgebiets sich tief genug unterhalb des Eutektikums ausdehnt, dass die metastabile unäre Flüssigkeitskurve auch noch durch die Verlängerung der Schmelzkurve der Pseudokomponenten α in das metastabile Gebiet geschnitten wird, so dass also auch noch die Möglichkeit besteht, dass in L'_1 vollständige Erstarrung der metastabilen unären Flüssigkeit zu dem metastabilen unären festen Stoff S'_1 stattfindet. Diese feste Phase wird dann in ihrem Verlauf bei niedrigeren Temperaturen durch die Kurve $S'_1 S''_1$ dargestellt.

Das merkwürdige dieses Falles liegt also darin, dass die metastabile unäre Flüssigkeit zwei metastabile Erstarrungspunkte besitzt, und dass sie bei Ausbleiben einer Umwandlung in den stabilen Zustand, bei Erhitzung über eine bestimmte Temperatur und darauf erfolgender Abkühlung zu einem festen Stoff erstarren kann, der anfangs metastabil war, bei niedrigerer Temperatur aber stabil ist. Wird nicht so hoch erhitzt, dann kann die metastabile unäre Flüssigkeit bei L'_1 zu einem anderen festen Stoff S'_1 erstarren, der metastabil bleibt für den Fall, dass die festen Phasen Monotropie zeigen, was vorläufig ja angenommen sei.

Es sei hier bemerkt, dass nicht notwendig beide metastabile Schmelzpunkte der unären Flüssigkeit bestehen müssen. Der höhere kann fehlen, falls das teils metastabile, teils labile Zwischenstück der Schmelzkurve der Pseudokomponenten β die metastabile unäre

Flüssigkeitskurve nicht schneidet, sondern diese Kurve nur umläuft, und der niedrigere Erstarrungspunkt kann fehlen, wenn die metastabile unäre Flüssigkeitskurve in ihrer ganzen Erstreckung oberhalb

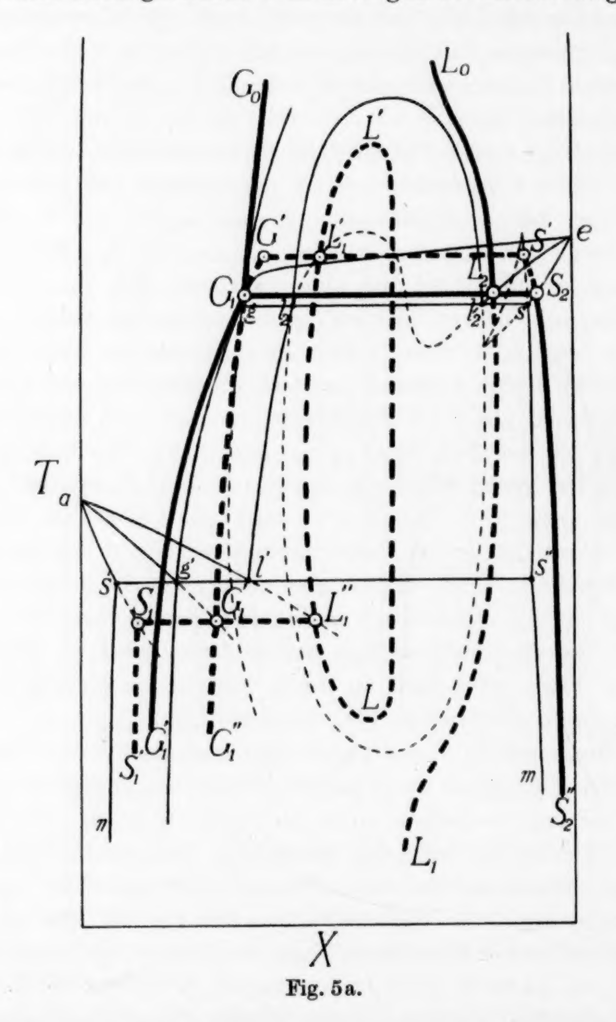


Fig. 5a.

der Verlängerung der Schmelzkurve der Pseudokomponenten α in das metastabile Gebiet gelegen ist.

Wenn wir die Gleichgewichte nicht unter konstantem, sondern unter den variablen Dampfdruck betrachten wollen, so müssen wir die Projektion der Dreiphasenstreifen für das pseudobinäre System

angeben und dort hinein die Projektion der Zweiphasenstreifen des unären Systems eintragen. Man erhält dann die Fig. 5a.

Die P, T-Figur, die Fig. 5a entspricht, zeigt Fig. 6. Damit ist also der Fall der Monotropie von flüssigen Phasen behandelt.

Nunmehr wollen wir voraussetzen, dass sich die Lage der ζ, x-Kurve der Fig. 1 oberhalb der Temperatur des Dreiphasengleichgewichts $S_\beta + L_1 + L_2$ derart ändert, dass sich die relative Lage der Minima L_1 und L_2 verändert und L_2 schliesslich einem höheren Wert als L_1 entspricht. Unter diesen Umständen zeigt sich bei der flüssigen Phase dieselbe Erscheinung, die vorher für die feste Phase besprochen wurde. In dem Moment, wo die Doppeltangente horizontal wird, schichtet sich die unäre Flüssigkeit bei Abwesenheit von Verzögerungserscheinungen plötzlich in zwei Phasen. Bei konstantem Druck

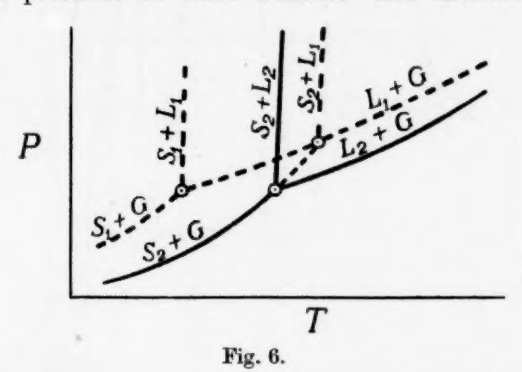


Fig. 6.

koexistieren dann zwei flüssige Phasen, so dass das System keinen Freiheitsgrad mehr besitzt und die Temperatur bei Wärmezufuhr konstant bleibt. Es findet dabei aber eine Umwandlung der ersten in die zweite flüssige Phase statt, bis die erste ganz verschwunden ist. Dann ist das System wieder monovariant geworden und die Temperatur steigt bei Wärmezufuhr wieder an.

Für diesen Fall können wir also bei einer Flüssigkeit Enantiotropie beobachten, denn die Flüssigkeit hat einen Umwandlungspunkt.

Nehmen wir zunächst an, dass bei einer P, T, x-Raumdarstellung für das pseudobinäre System die Dreiphasenstreifen $L_1 + L_2 + G$ keinen der zwei Dreiphasenstreifen für die Koexistenz $S + L + G$ schneiden, so erhält man bei Betrachtung der T, x-Kurven für diesen einfachsten Fall einen $(T, x)_P$-Schnitt, wie er in Fig. 7 gezeigt ist. Die unären

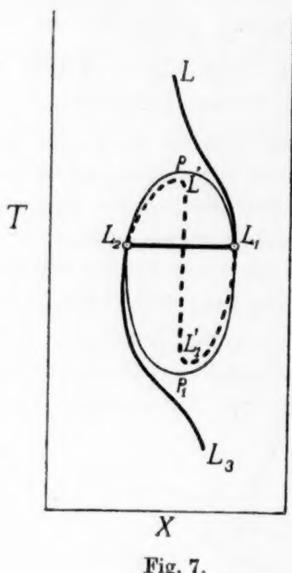


Fig. 7.

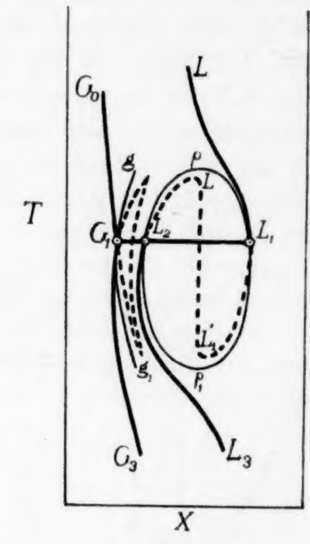


Fig. 7a.

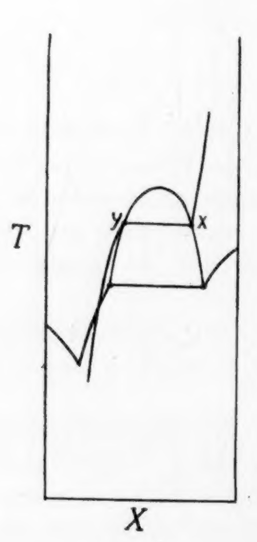


Fig. 8.

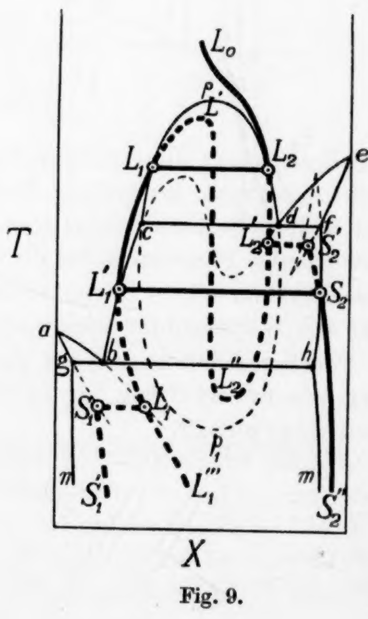


Fig. 9.

Flüssigkeitskurven sind hier wieder durch fette Linien gekennzeichnet. Man ersieht aus der Figur, dass die beiden stabilen unären Flüssigkeitskurven LL_1 und L_2L_3 durch ein teils metastabiles, teils labiles Zwischenstück kontinuierlich verbunden sind und es ist offensichtlich, dass nach der Theorie der Allotropie das Gleichgewicht zwischen den

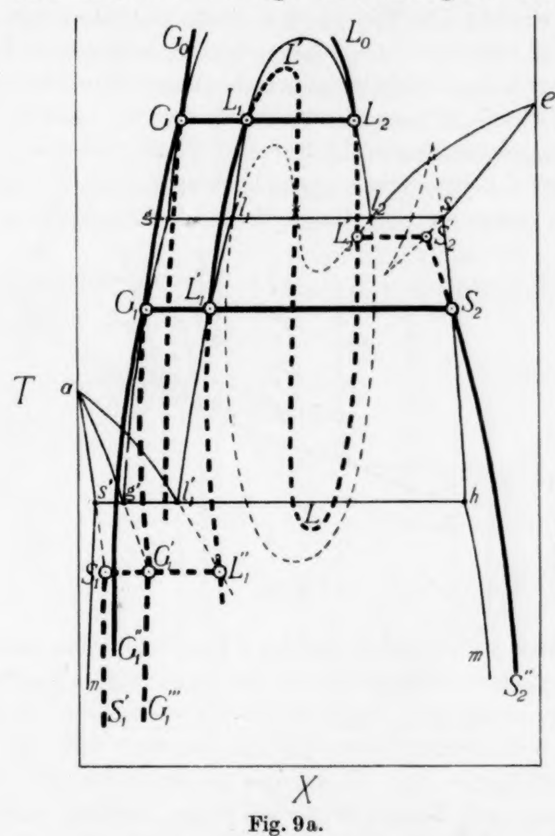


Fig. 9a.

beiden Phasen L_1 und L_2 vollständig mit dem Gleichgewicht zweier fester Phasen bei der Umwandlungstemperatur verglichen werden kann. Berücksichtigen wir auch hier wieder die koexistierenden Dampfphasen und zeichnen also die Projektion der Dreiphasenstreifen des pseudobinären Systems und der Zweiphasenstreifen des unären Systems, so erhalten wir Fig. 7a.

Erörtern wir jetzt den Fall, dass im Pseudosystem das Entmischungsgebiet einer der Schmelzkurven begegnet, so muss man ver-

schiedene Fälle unterscheiden. SCHOEVERS gibt in seiner Dissertation die Fig. 8 an und bemerkt zu ihr, dass bei niedrigen Temperaturen die üblichen Erscheinungen auftreten, wenn sich bei Wärmeentziehung die Phase X vollständig in Y umgewandelt hat. Unter „üblichen Erscheinungen" versteht er die Abscheidung einer der zwei Komponenten in reinem Zustand. Die Theorie der Allotropie behauptet aber, dass sich aus einer Flüssigkeit im inneren Gleichgewicht eine feste Phase abscheiden wird, die ebenfalls die verschiedenen Molekülarten enthält; also eine Mischkristallphase vorstellt, in der bei unärem Verhalten gleichfalls inneres Gleichgewicht herrscht. Zieht man dies in Betracht, so erhält man das Ergebnis, dass sich verschiedene T, x-Kurven ableiten lassen, wenn man annimmt, dass im Pseudosystem das Ent-

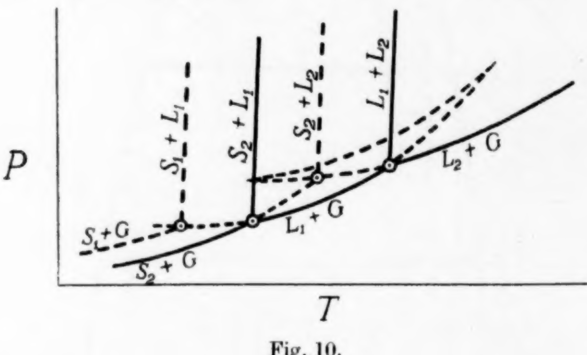


Fig. 10.

mischungsgebiet die Schmelzkurve der β-Pseudokomponente schneidet. Eine der möglichen Schmelzkurven ist durch Fig. 9 gegeben. Diese Figur sieht zwar auf den ersten Blick sehr verwickelt aus, zeigt aber bei näherer Betrachtung keine Schwierigkeiten. Sie zeigt Enantiotropie in der flüssigen und Monotropie in den festen Phasen. Es ist aber klar, dass auch Enantiotropie im festen Zustand auftritt, wenn die unären Kurven $S_2 S''_2$ und $S_1 S'_1$ die Mischkristallkurven hm und gn des Pseudosystems schneiden.

Zeichnen wir wiederum die Projektion der Dreiphasenstreifen des Pseudosystems und der Zweiphasenstreifen des unären Systems auf die T, x-Ebene, so erhalten wir Fig. 9a. Die P, T-Figur, die der Fig. 9a entspricht, ist in Fig. 10 wiedergegeben.

Nun ist schliesslich noch zu bemerken, dass natürlich die Möglichkeit besteht, dass die kontinuierliche Flüssigkeitskurve $L_0 L_2 L'_2 L''_2 L' L_1$ nicht den stabilen Teil der Schmelzkurve der Pseudokomponente β,

sondern den der Pseudokomponente α schneidet. Ausserdem ist es möglich, dass die unäre Flüssigkeitskurve von höheren Temperaturen kommend, das Entmischungsgebiet des Pseudosystems nicht an der rechten, sondern an der linken Seite trifft.

Die $(T, x)_p$-Figur für diesen Fall zeigt Fig. 11. Unter Verzicht auf die T, X-Projektionen betrachten wir jetzt in Fig. 12 die P, T-Darstellung. Vergleichen wir die Fig. 10 und 12, so sehen wir, dass in dem oberen metastabilen Tripelpunkt in Fig. 10 die an β reiche Flüssigkeit L_2 mit Fest und Dampf koexistiert. In Fig. 12 koexistiert dagegen im oberen und im unteren metastabilen Tripelpunkt eine an α reiche Flüssigkeit L_1 mit Fest und Dampf.

Fig. 11.

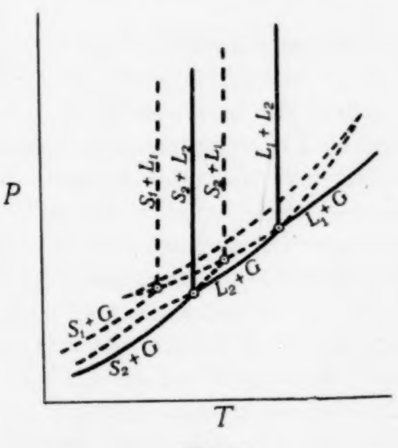


Fig. 12.

Fernerhin ist noch möglich, dass ein zweiter unterer metastabiler Tripelpunkt auftritt, doch soll dieser Fall mit noch anderen speziellen Fällen in einer folgenden Abhandlung behandelt werden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Besonderheit des Systems Helium im Lichte dieser Betrachtung darin besteht, dass die P, T, x-Raumfigur des Pseudosystems durch die Existenz des absoluten Nullpunktes an einer so frühen Stelle abgebrochen wird, dass die Koexistenz von festen Phasen unter eigenem Dampfdruck nicht möglich ist.

Bei höherem Druck sind dagegen Schmelzgleichgewichte oberhalb des absoluten Nullpunktes wegen der Neigung der Schmelzfläche möglich.

Bei Äther existiert diese Komplikation nicht. Der Umwandlungspunkt der flüssigen Phase liegt bei $-105 \cdot 4°$ und weiterhin kennt man zwei Schmelzpunkte bei $-116°$ und bei $-123 \cdot 4°$. Die Modifikation mit dem niedrigsten Schmelzpunkt, die am leichtesten erhältlich ist, hat man bisher als die metastabile Modifikation betrachtet. Da man aber nunmehr weiss, dass die Flüssigkeit allotrop ist, kann auch, wie oben gezeigt wurde, die Modifikation mit dem höheren Schmelzpunkt die metastabile Modifikation sein. Wir sind damit beschäftigt, diese Frage experimentell zu klären.

Amsterdam, Laborat. f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Dezember 1930.

Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. IV.

Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient ihrer Moleküle in wässerigen Benzoatlösungen.

Von

Erik Larsson.

(Eingegangen am 14. 1. 31.)

In der folgenden Arbeit werden die Löslichkeiten der Benzoesäure in Lösungen von Lithiumchlorid, Rubidiumchlorid, Caesiumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, von den Nitraten des Lithiums, Natriums und Kaliums, von den Chloriden und Nitraten von Calcium, Strontium und Barium, von Natriumperchlorat, Natriumdichloracetat, Natriumtrichloracetat, Natriumbenzolsulfonat und Natrium-β-naphthalinsulfonat bestimmt. Aus den gefundenen Löslichkeiten werden die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in den betreffenden Salzlösungen ausgerechnet.

1. In zwei früheren Abhandlungen[1]) habe ich die Löslichkeit der Benzoesäure und die Aktivitätskoeffizienten ihrer Moleküle in konzentrierten Lösungen von Natriumbenzoat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid bestimmt. Es wurden dort weitere Bestimmungen in Lösungen anderer Salze, wie Chloride, Nitrate, Dichloracetate usw. der Alkali- und Erdalkalimetalle angekündigt. Über das Resultat dieser Bestimmungen wird im folgenden berichtet. Zu den früheren untersuchten beiden Alkalichloriden wurden zuerst Lithiumchlorid, Rubidiumchlorid und Caesiumchlorid zugefügt. Um einen Vergleich zwischen den Halogeniden eines und desselben Metalls zu erhalten, wurden Kaliumbromid und Kaliumjodid mitgenommen. Die Chloride von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium wurden als Repräsentanten der zwei-einwertigen Elektrolyten gewählt. Es liegt somit eine ziemlich vollständige Reihe der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle vor. Um noch eine grosse Reihe mit einem anderen Anion zu bekommen, wurden auch die Nitrate von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium untersucht. Schliesslich habe ich eine Reihe Natriumsalze untersucht, die Anionen einiger anderer Säuren (Überchlorsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure, β-Naphthalinsulfonsäure) enthalten. Hierdurch wird ein Einblick in die Wirkung verschiedener Anionen auf die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle gewonnen.

[1]) E. Larsson, Z. physikal. Ch. (A) 148, 148, 304. 1930.

2. Die Untersuchung wurde bei 18° C wie in den erwähnten früheren Abhandlungen ausgeführt. Die Löslichkeiten der Benzoesäure wurden immer in Salzlösungen bestimmt, die zur Verminderung der Dissoziation der Säure mit etwas Natriumbenzoat versetzt worden waren. Für die noch vorhandene geringe Dissoziation wurde korrigiert, wie es in den genannten Abhandlungen getan wurde. Die Einwirkung des zugesetzten Benzoats auf die Aktivität der Benzoesäuremoleküle wurde nach der früher als rechnerisch bezeichneten Methode berücksichtigt. Die Tabellen 1 bis 20 enthalten die gefundenen experimentellen Daten. Die Aufstellung der Tabellen ist im wesentlichsten dieselbe wie in den erwähnten Abhandlungen und braucht daher keine besondere Erklärung. Die in den beiden letzten Kolumnen stehenden k- und k_1-Werte sind nach

$$\log f_{HB} = kc \tag{1}$$

$$f_{HB} = 1 + k_1 c \tag{2}$$

berechnet. c ist die Salzkonzentration in Äquivalenten pro Liter. Die berechneten Werte für f_{HB} sind mit (1) erhalten, wobei für k die unter dem Strich der letzten Kolumnen der Tabellen stehenden Werte verwendet wurden. Aus den k- und k_1-Werten der Tabellen ersehen wir, dass mitunter (1), mitunter (2) am geeignetsten ist, um die Variation der gefundenen Aktivitätskoeffizienten mit der Salzkonzentration wiederzugeben. In einigen Fällen sind aber weder (1) noch (2) gut. Formel (1) kann aber, wie der Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten Aktivitätskoeffizienten zeigt, bei Konzentrationen unter 1 norm. gut verwendet werden, wenn man sich mit approximativen Werten begnügt.

Tabelle 1. Benzoesäure in Lithiumchloridlösungen (18° C).

[NaB]	[LiCl]	l	[HB]	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·250	0·01921	0·01909	1·138	1·12	0·55	0·22
0·0103	0·500	0·01744	0·01732	1·255	1·25	0·51	0·197
0·0103	1·000	0·01412	0·01400	1·552	1·55	0·55	0·191
0·100	1·000	0·01464	0·01463	1·545	1·55	0·55	0·189
							0·192

Tabelle 2. Benzoesäure in Rubidiumchloridlösungen (18° C).

[NaB]	[RbCl]	l	[HB]	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0100	0·500	0·0195	0·0194	1·11	1·11	0·22	0·09
0·0100	1·000	0·0167	0·0166	1·24	1·24	0·24	0·09
							0·09

Tabelle 3. Benzoesäure in Caesiumchloridlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[CsCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0100	0·500	0·0221	0·0220	0·99	0·99	— 0·02	— 0·008
0·0100	1·000	0·0222	0·0221	0·98	0·98	— 0·02	— 0·009
							— 0·009

Tabelle 4. Benzoesäure in Kaliumbromidlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[KBr]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0104	0·200	0·02192	0·02180	0·995	1·03	—	—
0·0104	0·500	0·02041	0·02029	1·073	1·08	0·15	0·061
0·0104	1·000	0·01832	0·01820	1·196	1·18	0·20	0·078
							0·070

Tabelle 5. Benzoesäure in Kaliumjodidlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[KJ]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·200	0·0216	0·0215	1·01	1·02	0·05	0·02
0·0103	0·500	0·0206	0·0205	1·07	1·06	0·14	0·06
0·0103	1·000	0·0202	0·0200	1·09	1·12	0·09	0·04
							0·05

Tabelle 6. Benzoesäure in Magnesiumchloridlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[mgCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0100	0·267	0·02006	0·01993	1·086	1·11	0·32	0·14
0·0100	0·534	0·01762	0·01749	1·238	1·23	0·45	0·173
0·0100	1·068	0·01444	0·01431	1·514	1·52	0·48	0·169
0.0100	2·14	0·00978	0·00965	2·24	2·31	0·58	0·164
							0·17

Tabelle 7. Benzoesäure in Calciumchloridlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[caCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0104	0·106	0·02072	0·02060	1·057	1·04	0·5	0·22
0·0104	0·220	0·02011	0·01999	1·089	1·09	0·41	0·168
0·0104	0·300	0·01910	0·01898	1·147	1·12	0·49	(0·198)
0·0104	0·612	0·01716	0·01714	1·270	1·27	0·44	0·169
0·0104	0·844	0·01592	0·01580	1·378	1·38	0·45	0·165
							0·167

Tabelle 8. Benzoesäure in Strontiumchloridlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[srCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0104	0·100	0·02072	0·02060	1·057	1·05	0·57	0·24
0·0104	0·200	0·02004	0·01982	1·098	1·10	0·49	0·20
0·0104	0·400	0·01869	0·01857	1·172	1·17	0·43	0·17
0·0104	2·00	0·01088	0·01076	2·023	(2·5)	0·51	0·15
							0·20

Tabelle 9. Benzoesäure in Bariumchloridlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[baCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0104	0·250	0·01963	0·01951	1·116	1·09	0·46	0·19
0·0104	0·500	0·01821	0·01809	1·203	1·19	0·41	0·16
0·0104	1·000	0·01553	0·01541	1·412	1·41	0·41	0·15
0·0104	2·00	0·01144	0·01132	1·923	2·00	0·46	0·14
0·0104	3·00	0·00813	0·00801	2·718	2·8	0·57	0·14
							0·15

Tabelle 10. Benzoesäure in Lithiumnitratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[LiNO_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·208	0·02076	0·02064	1·053	1·04	0·25	0·107
0·0103	0·417	0·02018	0·02006	1·083	1·08	0·199	0·083
0·0103	0·833	0·01886	0·01874	1·159	1·17	0·191	0·077
0·100	0·833	0·01957	0·01956	1·155	1·17	0·186	0·075
							0·08

Tabelle 11. Benzoesäure in Natriumnitratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[NaNO_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·250	0·02083	0·02071	1·049	1·05	0·20	0·084
0·0103	0·500	0·02017	0·02005	1·084	1·10	0·17	0·069
0·0103	1·000	0·01838	0·01826	1·190	1·20	0·19	0·076
0·0103	2·00	0·01504	0·01492	1·456	1·45	0·23	0·082
0·0103	3·00	0·01188	0·01176	1·848	1·74	0·28	0·089
							0·080

Tabelle 12. Benzoesäure in Kaliumnitratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[KNO_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·250	0·02119	0·02107	1·031	1·02	0·12	0·054
0·0103	0·500	0·02085	0·02073	1·048	1·05	0·10	0·041
0·0103	1·000	0·02002	0·01990	1·092	1·10	0·09	0·038
0·0103	2·00	0·01791	0·01779	1·221	1·21	0·11	0·043
0·0103	3·00	0·01656	0·01644	1·322	1·32	0·11	0·040
							0·040

Tabelle 13. Benzoesäure in Calciumnitratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[caNO_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·325	0·02073	0·02061	1·054	1·05	0·17	0·070
0·0103	0·650	0·01999	0·01987	1·094	1·10	0·15	0·060
0·0103	1·300	0·01824	0·01812	1·199	1·21	0·15	0·061
							0·064

Tabelle 14. Benzoesäure in Strontiumnitratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[srNO_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·500	0·02066	0·02054	1·058	1·06	0·116	0·048
0·0103	1·000	0·01968	0·01956	1·111	1·11	0·111	0·046
0·0103	2·00	0·01767	0·01755	1·238	1·24	0·119	0·046
							0·047

Tabelle 15. Benzoesäure in Bariumnitratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[baNO_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·200	0·02134	0·02122	1·024	1·02	0·12	0·052
0·0103	0·600	0·02040	0·02028	1·071	1·07	0·12	0·050
							0·051

Tabelle 16.

Benzoesäure in Natriumperchloratlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[NaClO_4]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0104	0·100	0·02200	0·02188	0·992	1·01	—	—
0·0104	0·200	0·02166	0·02154	1·007	1·03	0·04	0·016
0·0104	0·500	0·02070	0·02058	1·055	1·06	0·11	0·046
0·0104	1·000	0·01956	0·01944	1·116	1·12	0·12	0·048
							0·05

Tabelle 17.

Benzoesäure in Natriumdichloracetatlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[NaOCOCHCl_2]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·250	0·02228	0·02216	0·979	0·98	— 0·084	— 0·036
0·0103	0·500	0·02258	0·02246	0·966	0·97	— 0·068	— 0·029
0·0103	1·000	0·02324	0·02312	0·939	0·93	— 0·061	— 0·027
							— 0·03

Tabelle 18.

Benzoesäure in Natriumtrichloracetatlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[NaOCOCCl_3]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0104	0·250	0·02191	0·02179	0·996	0·99	— 0·016	— 0·007
0·0104	0·500	0·02247	0·02235	0·971	0·99	— 0·058	— 0·026
0·0104	1·000	0·02228	0·02216	0·979	0·98	— 0·021	— 0·009
							— 0·01

Tabelle 19.

Benzoesäure in Natriumbenzolsulfonatlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[NaOSO_2 \cdot C_6H_5]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·200	0·02320	0·02308	0·940	0·95	— 0·30	— 0·134
0·0103	0·500	0·02496	0·02484	0·874	0·87	— 0·25	— 0·117
0·0103	1·000	0·02873	0·02861	0·759	0·76	— 0·24	— 0·120
							— 0·12

Tabelle 20. Benzoesäure in Natrium-β-naphthalinsulfonatlösungen (18° C).

$[NaB]$	$[NaOSO_2 \cdot C_{10}H_7]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k_1	k
0·0103	0·100	0·02562	0·0255	0·85	0·84	— 1·5	— 0·71
0·0103	0·200	0·0311	0·0310	0·70	0·71	— 1·5	— 0·77
							— 0·75

3. Um einen übersichtlichen Vergleich zwischen der Wirkung verschiedener Elektrolyten auf die Aktivität der Benzoesäuremoleküle zu erhalten, habe ich die Tabelle 21 zusammengestellt. Diese Tabelle enthält die Werte für k in (1), die von mir in dieser und in den beiden früheren Abhandlungen gefunden sind. Weiter sind auch die k-Werte einiger Elektrolyten angegeben, die ich aus Löslichkeitsangaben anderer Verfasser errechnet habe. Die letzten gelten wohl für 25° C. Der Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten ist aber sicher nicht so gross, dass diese k-Werte nicht zur Orientierung verwendet werden können. Wenn k einen Gang mit der Salzkonzentration zeigt, wurde der Wert bei etwa 1 norm. Salzlösung gewählt.

Die Tabelle zeigt, wie verschieden stark die Elektrolyte die Aktivität der Benzoesäuremoleküle beeinflussen können. Wir haben Elektrolyte, die die Aktivität stark erhöhen, aber auch solche, die die Aktivität vermindern. Die ersteren vermindern die Löslichkeit der Säure,

Tabelle 21. Die k-Werte der Benzoesäuremoleküle in verschiedenen Elektrolytlösungen (etwa 1 norm.).

Elektrolyt	k	Elektrolyt	k	Elektrolyt	k
HCl	etwa 0·08[1]	HNO_3	— 0·01[1]	$NaClO_4$	0·05[2]
$LiCl$	0·19[2]	$LiNO_3$	0·08[2]	$NaOCOCHCl_2$	— 0·03[2]
$NaCl$	0·18[3]	$NaNO_3$	0·08[2]	$NaOCOCCl_3$	— 0·01[2]
KCl	0·14[3]	KNO_3	0·04[2]	$NaOCO \cdot C_6H_5$	— 0·21[4]
$RbCl$	0·09[2]	—	—	$KOCO \cdot C_6H_5$	(— 0·24[4])
$CsCl$	— 0·01[2]	—	—	$NaOSO_2 \cdot C_6H_5$	— 0·12[2]
$MgCl_2$	0·17[2]	—	—	β-$NaOSO_2 \cdot C_{10}H_7$	— 0·75[2]
$CaCl_2$	0·17[2]	$Ca(NO_3)_2$	0·06[2]	—	—
$SrCl_2$	0·16[2]	$Sr(NO_3)_2$	0·05[2]	—	—
$BaCl_2$	0·15[2]	$Ba(NO_3)_2$	0·05[2]	—	—
KBr	0·07[2]	—	—	—	—
KJ	0·05[2]	—	—	—	—

[1]) Berechnet aus Bestimmungen von KENDALL und ANDREWS (J. Am. chem. Soc. 43, 1545. 1921). [2]) Diese Abhandlung. [3]) E. LARSSON, Z. physikal. Ch. (A) 148, 304. 1930. [4]) E. LARSSON, Z. physikal. Ch. (A) 148, 148. 1930.

die letzteren erhöhen sie. Die letzte Wirkung haben alle untersuchten Salze mit organischem Anion.

Die aktivitätsbeeinflussende Wirkung der Alkalimetallsalze sinkt sowohl bei den Chloriden wie bei den Nitraten mit steigendem Atomgewicht (steigender Ordnungszahl) des Metalls. Dasselbe gilt für die drei Erdalkalimetalle. Der Unterschied von Metall zu Metall ist jedoch hier nicht so gross wie bei den Alkalimetallen. Die Differenz zwischen k eines Chlorids und eines Nitrats desselben Metalls ist unabhängig von dem Metall. Man findet folgende Differenzen: 0·09 (die freien Säuren), 0·11 (Lithiumsalze), 0·10 (Natriumsalze), 0·10 (Kaliumsalze), 0·11 (Calciumsalze), 0·11 (Strontiumsalze), 0·10 (Bariumsalze). Das Mittel beträgt 0·10.

In der Reihe Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid sinkt die Wirkung auf die Aktivität mit steigendem Atomgewicht des Halogens. In der Reihe Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Rubidiumchlorid und Caesiumchlorid sinkt die Wirkung mit steigendem Atomgewicht des Halogens.

Wir fanden, dass die Differenz zwischen k eines Chlorids und eines Nitrats von dem Metall unabhängig war. Ähnliche konstante Differenzen finden wir, wenn wir solche Differenzen bilden wie:

$$k\,(LiCl) - k\,(HCl) = 0{\cdot}11 \text{ und } k\,(LiNO_3) - k\,(HNO_3) = 0{\cdot}09,$$
$$k\,(LiCl) - k\,(NaCl) = 0{\cdot}01 \text{ und } k\,(LiNO_3) - k\,(NaNO_3) = 0{\cdot}00,$$
$$k\,(NaCl) - k\,(KCl) = 0{\cdot}04 \text{ und } k\,(NaNO_3) - k\,(KNO_3) = 0{\cdot}04.$$

Solche Regelmässigkeiten werden verständlich, wenn wir die einzelnen k-Werte in zwei Teile zerlegen, von welchen der eine für das Kation, der andere für das Anion charakteristisch ist. Der k-Wert k_{AB} eines Elektrolyten AB soll somit

$$k_{AB} = k_A + k_B \tag{3}$$

geschrieben werden, wo k_A und k_B für die Ionen A^+ bzw. B^- gelten.

4. Eine zweite Übersichtstabelle von den Wirkungen verschiedener Elektrolyten habe ich in folgender Weise erhalten. In (3) wurde willkürlich $k_K = k_{Cl}$ gesetzt. Da $k_{KCl} = 0{\cdot}14$ ist, wird $k_K = k_{Cl} = 0{\cdot}07$. Mit diesem Ausgangspunkt habe ich die k-Werte der einzelnen Ionen berechnet. Da k eines Chlorids 0·10 grösser als eines Nitrats ist, folgt $k_{NO_3} = 0{\cdot}03$. Mit den Werten für k_{Cl} und k_{NO_3} können wir nun mit Hilfe der Tabelle die Einzelwerte der Kationen berechnen. Lithiumchlorid und Lithiumnitrat geben k_{Li}, Kaliumchlorid und Kaliumnitrat k_K usw. Mit Hilfe von k der Kationen können wir dann k der

Tabelle 22. k-Werte für die Wechselwirkung Benzoatmolekül—Ion unter Annahme $k_K = k_{Cl} = 0.07$.

Ion	k	Ion	k	Ion	k
H^+	0·02	Cl^-	0·07	$^-OCOCHCl_2$	−0·14
Li^+	0·12	Br^-	0·00	$^-OCOCCl_3$	−0·12
Na^+	0·11	J^-	−0·02	$^-OCO \cdot C_6H_5$	−0·32
K^+	0·07	NO_3^-	0·03	$^-OSO_2 \cdot C_6H_5$	−0·23
Rb^+	0·02	ClO_4^-	0·06	$^-OSO_2 \cdot C_{10}H_7$ (β)	−0·86
Cs^+	−0·08				
Mg^{++}	0·10				
Ca^{++}	0·10				
Sr^{++}	0·09				
Ba^{++}	0·08				

Anionen berechnen. Solche Berechnungen haben zu der Tabelle 22 geführt. Die Bedeutung dieser Tabelle liegt darin, dass man mit ihr k eines willkürlichen Elektrolyten leicht finden kann, wenn die Einzelwerte seiner Ionen bekannt sind. Wenn man das Wasserstoffion auslässt, sind k für 9 Kationen und 10 Anionen bestimmt. Damit können wir k und f_{HB} der Benzoesäuremoleküle in Lösungen von 90 verschiedenen Salzen annähernd ermitteln. Nehmen wir das Wasserstoffion mit, so kommen dazu noch 10 Säurelösungen, von welchen jedoch wenigstens 3 wegen unvollständiger Dissoziation der Säure mit Vorsicht verwendet werden muss, indem man in (1) nur mit dem dissoziierten Anteil rechnen darf.

5. P. Debye mit J. MacAulay[1]) und später P. Debye[2]) selbst haben eine Theorie für die Aktivitätskoeffizienten neutraler Moleküle in Salzlösungen entwickelt. Die theoretischen Betrachtungen geben in grossen Zügen das folgende Resultat. Wenn die untersuchte Molekelart die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels vermindert, wird der Aktivitätskoeffizient der Moleküle in Salzlösung grösser als Eins. Umgekehrt haben dielektrizitätskonstanteerhöhende Stoffe in Salzlösungen Aktivitätskoeffizienten, die kleiner als Eins sind. Beim Vergleich der Einwirkung verschiedener Salzlösungen von derselben Ionalität auf die Aktivität derselben Molekelart gibt die Theorie Aktivitätskoeffizienten, die weiter von Eins liegen, je kleiner der mittlere Ionendurchmesser der Salzlösung ist. Diese letzte Forderung ist bei den Benzoesäuremolekülen qualitativ erfüllt, wenn wir die beiden

[1]) P. Debye und J. MacAulay, Physikal. Z. **26**, 22. 1925. [2]) P. Debye, Z. physikal. Ch. **130**, 56. 1930.

Reihen *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl* und *KCl*, *KBr*, *KJ* betrachten. Nach den vorliegenden Messungen[1]) von den Dielektrizitätskonstanten wässeriger Benzoesäurelösungen gehört die Benzoesäure zu den Stoffen, die die Dielektrizitätskonstante des Wassers vermindern. Wir sollen somit den Aktivitätskoeffizienten in Salzlösungen grösser als Eins haben. In dieser Hinsicht haben wir somit auch eine qualitative Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie. Dies gilt aber nicht in allen Salzlösungen. Wir haben viele Beispiele dafür, dass der Aktivitätskoeffizient kleiner als Eins ist. Dies gilt besonders bei den Salzen mit organischen Anionen, z. B. Benzoationen. Das es so ist, kann nicht verwundern. In der obigen theoretischen Behandlung wurden die Ionen als Kugeln betrachtet, in deren Mittelpunkte die Ladungen sassen. Eine solche Annahme kann angenähert richtig sein, wenn es sich um solche Ionen wie die elementaren Ionen handelt. Für die Mehrzahl der organischen Ionen gilt sie nicht. Diese Ionen können, ausser wegen ihrer freien Ladung, eine aktivitätsverändernde Wirkung auf die Moleküle anderer Stoffe ausüben. Je nach der Richtung dieser Wirkung wird die Wirkung der freien Ionenladungen in der Lösung verstärkt oder geschwächt werden. In diesem Zusammenhang soll von den Betrachtungen C. Neubergs[2]) und H. Freundlichs und G. V. Slottmans[3]) über hydrotrope Salze erinnert werden.

Experimenteller Teil.

6. Sämtliche Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 18·0±0·02° C ausgeführt. Über ihre Ausführung in Einzelheiten gilt dasselbe, was in den beiden erwähnten Abhandlungen[4]) gesagt worden ist. Von den benutzten Salzen wurden Standardlösungen hergestellt, von welchen die verdünnteren Lösungen erhalten wurden. Der Gehalt der Standardlösungen wurde immer durch Analysieren kontrolliert oder bestimmt. Die Standardlösungen wurden entweder durch Auflösen der festen Salze oder durch Neutralisation einer Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge oder mit einem Carbonat hergestellt. In dem letzten Falle wurde die Kohlensäure durch Kochen und Lüften der Lösung entfernt.

Lithiumchlorid war Kahlbaums Präparat D.A.B. 5. Das Salz wurde vor der Verwendung schwach geglüht. Kaliumbromid, Kalium-

[1]) P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Ch. **129**, 411. 1927. [2]) C. Neuberg, Bioch. Z. **76**, 107. 1916. [3]) H. Freundlich und G. V. Slottman, Bioch. Z. **188**, 101. 1927. [4]) E. Larsson, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 148, 304. 1930.

jodid, Magnesiumchlorid, Bariumchlorid, Calciumchlorid, Natriumnitrat, Kaliumnitrat und Bariumnitrat waren Kahlbaum-Präparate für analytische Zwecke. Strontiumchlorid und Strontiumnitrat waren von Schuchardt bezogen und hatten keine besondere Bezeichnung. Natriumbenzolsulfonat und Rubidiumchlorid waren Kahlbaum-Präparate. Sie hatten keine besondere Bezeichnung. Dasselbe gilt von dem von Merck gelieferten Lithiumnitrat.

Die Perchlorat-, Dichloracetat- und Trichloracetatlösungen wurden aus Säure und Natronlauge dargestellt. Die dabei verwendete Überchlorsäure war von Kahlbaum bezogen und für analytische Zwecke bezeichnet. Die beiden anderen Säuren waren ebenfalls Kahlbaum-Präparate. Sie wurden vor der Verwendung durch Destillation gereinigt.

Die Calciumnitratlösung wurde aus Calciumcarbonat (Merck, zur Analyse) und Salpetersäure dargestellt, ebenso die Caesiumchloridlösung aus Caesiumcarbonat (Kahlbaum) und Salzsäure.

Die kaliumjodidhaltigen Lösungen wurden während der Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen von freigemachtem Jod gelb gefärbt, was die Titration der Lösungen erschwerte. Es zeigte sich zweckmässig, die Lösungen durch Zusatz von ein paar Tropfen 0·1 norm. Natriumthiosulfatlösungen zu entfärben, ehe der Titrationsendpunkt erreicht wurde. Trotz dieser Vorsicht waren die gefundenen Werte der Löslichkeiten in Kaliumjodidlösungen merkbar schlechter reproduzierbar als in anderen Salzlösungen. Die Genauigkeit schätze ich zu 2 bis 3%. Wahrscheinlich haben wir damit zu rechnen, dass das freigemachte Jod während der Ausführung einer Löslichkeitsbestimmung mit der Benzoesäure unter Bildung von z. B. einer Jodbenzoesäure reagiere.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen in Dichloracetat- und Trichloracetatlösungen wurden etwas Chlorionen gebildet. Ihre Menge war jedoch so klein, dass sie keine Einwirkung auf die Löslichkeit der Benzoesäure haben konnten.

Lund, Chem. Institut d. Universität, anorg. Abt.
Dezember 1930.

Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. IV.

Von

B. Bružs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 31.)

Temperatureffekte, die an arbeitenden Elektroden auftreten, werden mit Hilfe einer hierzu ausgearbeiteten dynamisch-calorimetrischen Methode als Wärmeeffekte ausgewertet. Die erhaltenen Resultate werden zur Bestimmung der absoluten Entropie des Mercuroions verwendet.

In früheren Arbeiten[1]) über den PELTIER-Effekt an Elektroden erster Art wurde der Hoffnung Ausdruck gegeben, dass der Temperatureffekt, der an stromdurchflossenen Elektroden auftritt und in nächster Beziehung zu den fundamentalen Grössen der galvanischen Zelle steht, sich werde calorisch auswerten lassen. Die vorliegende Arbeit stellt sich zum Ziele den Effekt, der an einer Elektrode durch PELTIER-Wärme erzeugt wird, durch Heizung der Elektrode mittels eines Widerstandsdrahtes innerhalb der Elektrode nachzuahmen und auf diesem Wege seine calorische Eichung zu erreichen. Die während Stromschlusses im Elektrolyten erzeugte und besonders bei kleinen Ionenkonzentrationen ganz beträchtliche JOULE-Wärme sollte nicht mitgemessen werden, sondern durch energische Rührung des Elektrolyten über das ganze System gleichmässig verteilt werden. Es wird auf diesem Wege angestrebt den Effekt rein, und zwar an einer einzelnen Elektrode zu messen, da der Effekt an der anderen Elektrode (Hilfselektrode) durch weite Entfernung von der Messstelle der Temperatur die Resultate nicht beeinträchtigt. Diese energische Rührung des Elektrolyten bringt es aber mit sich, dass der thermische Effekt an der Elektrode sich nicht ständig akkumulieren kann, sondern bei einem stationären Punkt stehen bleibt. Um die Wärmeableitung möglichst wenig vom Elektrolyten abhängig zu machen, wurde die Elektrode in nächste Nähe einer die Wärme gut leitenden Thermobatterie gesetzt. Man konnte erwarten, dass sich diese stationäre Temperatureinstellung durch Entwicklung von JOULE-Wärme in einem in die Elektrode eingebauten Widerstand völlig wiederholen liesse.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) 145, 283, 470. 1929. (A) 146, 356. 1930.

Diese Art von Calorimetrie unterscheidet sich wesentlich von der üblichen, indem an Stelle eines diskreten calorischen Effekts ein Wärmefluss ausgewertet wird. Es treten also Calorien pro Sekunde an Stelle von Calorien auf.

Es schien zweckmässig die Versuche an *Hg*-Elektroden anzustellen, da hier besonders wenig Polarisationseffekte zu befürchten waren und der Kalibrierungswiderstand sich leicht und in guter wärmeleitender Verbindung mit der Elektrode einbauen liess. Ausserdem waren für diese Elektrode keine Entropiedaten bekannt.

Inzwischen haben LANGE und MONHEIM[1]) die *Hg*-Elektrode mit Hilfe eines isotherm-adiabatischen Differentialcalorimeters untersucht. Die gewöhnliche calorimetrische Methode der Erforschung des PELTIER-Effekts, die früher von JAHN[2]) benutzt wurde und damals wegen der Schwierigkeit der Trennung des PELTIER-Effekts vom JOULE-Effekt zu oft irrigen Resultaten führte, scheint nur in besonders geübten Händen Erfolg zu versprechen. Sogar die grosse Empfindlichkeit des LANGEschen Calorimeters hat es bisher nicht erlaubt, den PELTIER-Effekt in einer Lösung ohne Leitsalz zu untersuchen.

Die vorliegenden Messungen sind in einem anderen als dem von LANGE und MONHEIM benutzten Konzentrationsbereich ausgeführt und zugleich in Gegenwart eines anderen Anions. Worauf es aber in dieser Arbeit besonders ankommen soll, ist die Frage nach der Möglichkeit einer dynamischen Calorimetrie, die frei von JOULE-Wärmeeinwirkungen die Einzelelektrode zu untersuchen erlauben würde. Wenn dann letzten Endes die wichtige Frage der Polarisation und analoger Erscheinungen auftritt, ohne deren Entscheidung die Gleichsetzung der PELTIER-Wärme mit der latenten Wärme des Elektrodenprozesses nicht endgültig gerechtfertigt werden kann[3]), dann ist besondere Hoffnung vorhanden, diese Schwierigkeiten durch Studien der Einzelelektroden zu beseitigen, denn asymmetrische Polarisationseffekte werden sich hier deutlich herausheben. Wenn in Zukunft die hier zu beschreibende Anordnung gestatten wird, zu ebenso kleinen Temperaturdifferenzen hinunterzugehen wie im LANGEschen Calorimeter, so werden aller Wahrscheinlichkeit nach die Vorteile der hier vorgeschlagenen Methode für Oberflächenprozesse, besonders elektro-

---

[1]) LANGE und MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 177. 1930. [2]) H. JAHN (Wied. Ann. **34**, 755. 1888) findet für Cd^{++} eine Erwärmung der Kathode. [3]) LANGE und MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930.

chemische, deutlich hervortreten. Zur Zeit scheitert genauere Temperaturmessung an nicht genügend definierter Temperatur des Bades, ungeachtet der energischen Rührung und Wärmeisolation.

Die Apparatur (Fig. 1).

Im Boden eines dickwandigen Pyrexbecherglases *A* wurden zwei Öffnungen *B* von 3 cm Durchmesser gebohrt. Diese Öffnungen, deren Tiefe durch eine 0·8 cm dicke mit entsprechenden Bohrungen versehenen Glasplatte vergrössert war, dienten mit Quecksilber gefüllt als Elektroden. An die untere Seite der Platte wurde die Thermobatterie *C* mit DE-KHOTINSKY-Zement angekittet. Sie bestand aus zwei Serien von je 70 *Cu*-Copelelementen. Die einzelnen Elemente, durch geschmolzenen Schellack isoliert und gefestigt, waren an den Lötstellen poliert, so dass diese gleichmässig auf die Oberfläche herauskamen. Vom Quecksilber wurde die Batterie mit einer dünnen Schicht Vanak isoliert. Die ganze Batterie lag in einem Bakelitgehäuse. Nur eine Serie der Thermobatterie wurde zur Messung der Temperaturdifferenz beider Elektroden benutzt. Ihre beiden Zuleitungen 3 und 4 führten zu einem LEEDS- und NORTHRUP-Galvanometer von 46 Ω Widerstand. Die Batterie selbst (3 und 4) hatte einen Widerstand von 28·44 Ω. Durch die Platinleitungen 9 und 10 konnten die einzelnen Elektroden mit dem stromliefernden Akkumulator verbunden werden. Das an das Becherglas angeschmolzene Seitenstück *D* diente als Hilfselektrode und seine Zuleitung 11 konnte eine der Zuleitungen 9 oder 10 ersetzen. Die Zuleitungen 5 bis 8 führten zu zwei Manganinwiderständen, die durch Vanak isoliert im Quecksilber lagen. Diese Widerstände von etwa 5 Ω dienten zur Kalibrierung der Elektroden. Die elektrische Isolation der einzelnen Teile wurde ständig geprüft und war grösser als 10^7 Ω. Der Rührer *H*, direkt an die Achse eines kleinen Motors gekoppelt

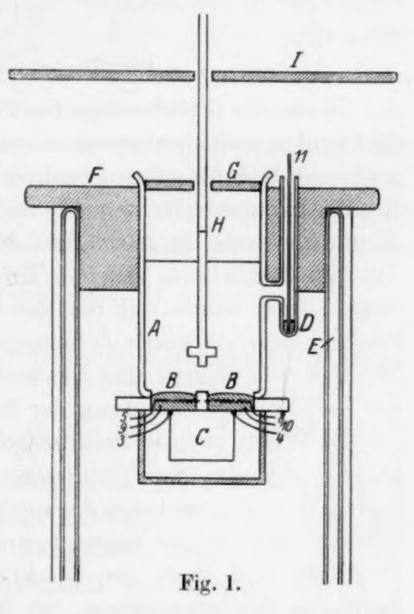


Fig. 1.

(liegt ausserhalb der Zeichnung), besorgte den Ausgleich der Temperatur im Gefäss. Das Becherglas wurde durch einen Balsaholzstopfen F in einem DEWAR-Gefäss E gehalten. Das ganze System befand sich in einem grossen Holzkasten I. Durch die letzten Hilfsmittel sowie einen Korkdeckel G wurde grösstmögliche Temperaturkonstanz im Bade angestrebt. Da die Empfindlichkeit des Galvanometers bei einer 300 Ω grossen Dämpfung $1{\cdot}1 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm betrug und die Batterie mit 70 Elementen von je etwa $40 \cdot 10^{-6}$ Volt/Grad bei einem Gesamtwiderstand von 74 Ω $3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ Amp./Grad liefern sollte, war die theoretische Temperaturempfindlichkeit etwa $2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ Grad/mm.

Die Theorie der Messungen.

Wenn die Temperatur des Bades ausgeglichen war, wurden die Elektroden mit konstantem Strom belastet. Es wurden hierbei verschiedene Kombinationen benutzt. Besonders empfindlich war natürlich die Kombination, wenn beide Elektroden B belastet wurden. Der Strom erwärmte die Anode und kühlte die Kathode. Umkehrung des Stromes führte zum gleichen Effekt in der entgegengesetzten Richtung. Dann wurde nur die eine der B-Elektroden belastet und als zweite Elektrode wurde D benutzt. Die Effekte waren die Hälfte der früheren und zeigten eine Erwärmung bei anodischer und Abkühlung bei kathodischer Belastung der Elektrode B an.

In Fällen, wo die Badflüssigkeit arm an Elektrolyt war, komplizierten sich die Erscheinungen. Die im Elektrolyten entwickelte JOULE-Wärme erniedrigte die anodischen und erhöhte die kathodischen Effekte. Wie es sich zeigte, konnte aber eine Mittelbildung über die Resultate den Wert des Effekts bestimmen. Diese Resultate bei niedrigen Konzentrationen, wo JOULE-Effekte im Elektrolyten die Werte beeinflussen, sollen in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden. Die stationäre Temperatureinstellung nahm ungefähr 3 Minuten in Anspruch, unabhängig von der Stromstärke.

Zur Auswertung der Temperatureffekte in calorischem Masse wurde in den entsprechenden Widerständen 5 bis 8 JOULE-Wärme entwickelt. Diese Effekte waren den PELTIER-Effekten ganz analog und wurden in derselben Zeit erreicht.

Da die Einstellung des stationären Zustands 3 Minuten dauerte, konnten bei einer Galvanometerablesung nach je 15 Sekunden zwölf Ablesungen der Geschwindigkeit der Einstellung gemacht werden. Die Untersuchung dieser Daten zeigt nun, dass die calorische Auswertung

der Resultate genau ausführbar ist. Wenn in der Elektrode durch Strom JOULE-Wärme in einem der Widerstände entwickelt wird, so muss durch diese Energiezufuhr die Temperatur der Elektrode steigen. Mit dem Anstieg der Temperatur aber wächst der Wärmeverlust der Elektrode bis zum Zeitpunkt, wo die Wärmezufuhr genau den Verlust der Wärme kompensiert. Dann ist der stationäre Zustand erreicht. Mathematisch ausgedrückt:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{I^2 R}{C} - b\vartheta = a - b\vartheta, \tag{1}$$

wo $\frac{d\vartheta}{dt}$ den Temperaturzuwachs darstellt, I den Strom und R den Widerstand des Heizdrahtes und C die Wärmekapazität der Elektrode. b ist die Konstante des Temperaturverlustes der Elektrode. Es ist leicht zu sehen, dass andere wärmeverbrauchende Vorgänge, wie die im Galvanometer verbrauchte Energie, die ϑ^2, und Strahlung, die ϑ^4 proportional ist, wegen ihrer kleinen Werte vernachlässigt werden können. Gleichung (1) integriert ergibt

$$\vartheta = \frac{a}{b}(1 - e^{-bt}). \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich nun alle durch den Versuch ermittelten Erscheinungen erklären.

1. Die konstante stationäre Temperatur $\vartheta_m = \frac{a}{b}$ wird als Exponentialfunktion erreicht, wobei die Kinetik dieses Prozesses, d. h. die Einstellungsdauer des stationären Zustands, nur von der Leitfähigkeit b des Systems abhängt. Tatsächlich findet man aus den Messungen, dass die Temperatur exponential erreicht wird, denn z. B. $\log(\vartheta_m - \vartheta)$ gegen die Zeit aufgetragen, ergibt eine Gerade. Man findet so für b übereinstimmend aus der Einstellung der Temperatur bei Stromschluss und aus dem Abklingen der Temperatur bei Stromunterbrechung den Wert von $b = 0{\cdot}02\ \mathrm{sec}^{-1}$. Dieser Wert ist scheinbar von der Rührgeschwindigkeit wenig abhängig.

2. Die Grösse des so gefundenen Koeffizienten b stimmt ungefähr mit einem theoretisch für die Thermobatterie berechenbaren überein. Es sollte nämlich

$$b = \frac{1}{c} \cdot \frac{q}{e} \cdot \lambda$$

sein. Wenn wir die Wärmekapazität der Elektrode $C = 9{\cdot}1$ Erg/Grad den Querschnitt der Cu-Drähte $q = 0{\cdot}2\ \mathrm{cm}^2$, die mittlere Länge der

Thermoelemente $l = 7$ cm und den Leitfähigkeitskoeffizienten für Cu + Konstantan $\lambda = 4{\cdot}07$ Erg/sec · cm · Grad setzen, erhalten wir $b = 0{\cdot}013\ \mathrm{sec}^{-1}$. Es darf aber aus diesem Resultat nicht geschlossen werden, dass der Temperaturverlust nur durch die Thermobatterie hervorgerufen wird. In der Tat wird die an einer Elektrode entwickelte Wärme zur zweiten abgeleitet, zu gleicher Zeit verlieren beide Wärme in den Elektrolyten und die Temperatur beider Elektroden steigt. Bei der Ableitung der Gleichung (2) wurde auf die genaue Bedeutung der Leitfähigkeitskonstante nicht eingegangen. Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte von b erlaubt eine genauere Aussage. Es sei zu einem bestimmten Zeitpunkt die Temperatur der zu erwärmenden Elektrode ϑ_1, die Temperatur der zweiten ϑ_2 und die Temperatur des Bades ϑ_3. Setzen wir die aus den weiteren Gleichungen verständlichen Temperaturleitfähigkeiten der Elektroden ein, so können wir zwei verschiedene Möglichkeiten ins Auge fassen: die Konvektion der Wärme in die Lösung ist der Temperaturdifferenz proportional oder sie ist für diese kleine Temperaturdifferenz eine von der Lage und Form der Elektrode abhängige Konstante. Im ersten Falle haben wir:

$$\frac{d\vartheta_1}{dt} = a - b(\vartheta_1 - \vartheta_2) - c(\vartheta_1 - \vartheta_3)$$

$$-\quad \frac{d\vartheta_2}{dt} = b(\vartheta_1 - \vartheta_2) - c(\vartheta_2 - \vartheta_3)$$

$$\frac{d(\vartheta_1 - \vartheta_2)}{dt} = a - (2b + c)(\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

und integriert:

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{a}{2b + c}\left(1 - e^{-(2b+c)t}\right); \tag{3}$$

im zweiten Falle:

$$\frac{d\vartheta_1}{dt} = a - b(\vartheta_1 - \vartheta_2) - c_1$$

$$-\quad \frac{d\vartheta_2}{dt} = b(\vartheta_1 - \vartheta_2) - c_2$$

$$\frac{d(\vartheta_1 - \vartheta_2)}{dt} = a - c_1 + c_2 - 2b(\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

und integriert:

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{a - c_1 + c_2}{2b}\left(1 - e^{-2bt}\right). \tag{4}$$

Der Umstand, dass die theoretische Konstante (0·013) eher die Hälfte der experimentellen ergibt, und auch Berechnungen aus dem Absolutwert der erreichten Temperaturdifferenzen sprechen für die

Gleichung (4). Da aber der Typus der Gleichungen ungeändert bleibt, ziehen wir es vor, weiter Gleichung (2) zu benutzen. Die in Gleichung (4) verlorengegangene Proportionalität zwischen Maximalausschlag und Wärmefluss für $c_1 \neq c_2$ wird dadurch wieder hergestellt, dass man abwechselnd beide Elektroden erwärmt und ein Mittel über beide Effekte bildet, da dann $c_1 - c_2$ sein Zeichen wechselt, fällt es in der Summe heraus.

3. In Gleichung (1) wird prinzipiell nichts geändert, wenn die Wärme nicht durch den JOULE-Effekt I^2R, sondern durch den PELTIER-Effekt πI entwickelt wird. In der Tat stimmen die aus den PELTIER-Erwärmungen erhaltenen Werte für b sehr genau mit den erstgenannten überein, woraus dann die Rechtfertigung der calorischen Kalibrierung folgt. Falls wir für einen Strom von I_j Amp. durch den Widerstand R_j den Ausschlag ϑ_j und für den Strom I_P (PELTIER-Strom) den Ausschlag ϑ_P erhalten (Kombination mit Hilfselektrode), so ist

$$\vartheta_j = \frac{R_j I_j^2}{cb} \quad \text{und} \quad \vartheta_P = \frac{\pi I_P}{cb},$$

wo π der PELTIER-Koeffizient ist, folglich ist der PELTIER-Effekt pro Äquivalent in Joule gleich

$$\Pi = \mathfrak{F}\pi = \frac{\mathfrak{F} R_j I_j^2 \vartheta_P}{I_P \vartheta_j}, \tag{5}$$

wo $\mathfrak{F}$ ein Faraday bedeutet. Da der Ausdruck $(I - e^{-bt})$ bei konstant gehaltenem t eine Konstante wird, die im Ausdruck (5) herausfällt, lässt sich auch der PELTIER-Effekt calorisch auswerten, ohne dass man den stationären Zustand erreicht, wenn nur der Stromschluss in allen Fällen gleich lange dauert. Es sind dann in (5) die maximal erreichten ϑ zu setzen.

Formel (5) enthält keine der zur kinetischen Aufklärung der Temperatureinstellung eingeführten Konstanten mehr, sondern nur direkt gemessene Grössen, die Reduktionskonstante des Gradwertes des Galvanometers fällt natürlich auch durch Division heraus.

Messergebnisse.

In zwei ausgedehnten Reihen von Vorversuchen wurden einige Fragen entschieden, die für die weiter ausführlich zu beschreibenden Messergebnisse von prinzipieller Bedeutung sind.

In der ersten Reihe wurde die Einstellung des stationären Zustands nicht erreicht; es wurde der Heiz- oder Elektrolysestrom für

gleiche Zeitintervalle geschlossen und die maximalen Effekte beobachtet. Die so erhaltenen Resultate stimmen mit den übrigen überein.

Die quadratische Abhängigkeit des Heizstromeffekts war genau erfüllt, desgleichen die lineare Abhängigkeit des PELTIER-Effekts in dem Stromdichtebereich von 2 bis 10 Milliamp./cm².

Desgleichen wurde in vielen Versuchen der Effekt an Einzelelektroden mit Benutzung der Hilfselektrode untersucht. Anodische und kathodische Effekte stimmten überein, ausgenommen die Fälle bei niedrigen Konzentrationen, die hier nicht berücksichtigt sind. Desgleichen war der Effekt bei Belastung beider Thermometerelektroden immer doppelt so gross, wie der mittlere bei Einzelbelastung, darum wurde in den Endversuchen nur der doppelte Effekt gemessen und auch die Stromstärke nur in einem Einzelversuch geändert.

Ausserdem wurde in den Endversuchen der früher benutzte mit Vanak isolierte Heizdraht durch einen mit Seide isolierten und von einer zylindrischen Eisenhülle geschützten Manganindraht ersetzt. Die emaillierten Kupferzuleitungen wurden auf einer 5 cm langen Strecke durch das Quecksilber der Elektrode umgeben. Diese Vorsichtsmassnahmen haben aber den Wert des Heizeffekts nicht beeinflusst. In Fig. 2 sind zwei Messungen wiedergegeben. *A* stellt die Temperatureinstellung bei der Kalibrierung, *B* beim PELTIER-Effekt dar. Die Ablesungen wurden alle 15 Sekunden gemacht. Die aus ihnen erhaltenen Geschwindigkeiten v der Einstellung des stationären Zustands erlauben die Konstanz von b zu prüfen, zugleich auch b auszuwerten. Da die $\log v$ gegen die Zeit aufgetragen eine Gerade ergeben, so ist die Konstanz erwiesen. Der Wert der Konstante folgt zu

$$b = -2{\cdot}303\,\frac{d\log v}{dt}. \qquad (6)$$

Die einzelnen Werte sind in der Tabelle 1 angegeben.

Dabei sind zur genaueren Auswertung von b alle für einen wiederholten Versuch erhaltenen Daten zusammen aufgetragen (*C* in Fig. 2).

Wenn nun noch die Anfangsgeschwindigkeit v_0 aus dieser Zeichnung abgelsen wird, erhält man einen zweiten Wert für ϑ_m (ϑ'_m) aus der Beziehung

$$\vartheta'_m = b\,v_0. \qquad (7)$$

In der Tabelle sind die so erhaltenen Werte den direkt bestimmten gegenübergestellt.

Die Messungen wurden folgendermassen durchgeführt. Nach zwei Kalibrationen der einen Elektrode folgten zwei für die andere, dann je zwei PELTIER-Versuche mit verschieden gerichtetem Strom, dann wieder je eine Kalibration der Elektroden und schliesslich ein PELTIER-Versuch bei doppelter Stromdichte.

Für die Berechnung des PELTIER-Effekts wurde über die Einzelresultate gemittelt. Die Abweichungen der Einzelmessungen gingen

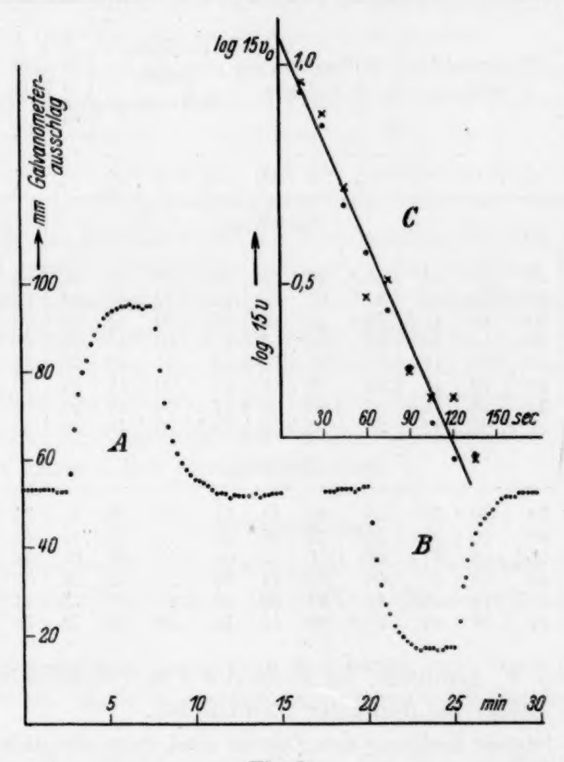


Fig. 2.

selten über 3%. Die so erhaltenen Daten für ϑ_m, b und ϑ'_m sind in Tabelle 1 für Mercuroperchlorat und -nitrat angegeben. Zur Berechnung wurde Gleichung (5) benutzt, in die für ϑ_j die Summe der beiden Heizeffekte für die einzelnen Elektroden und für R_j der mittlere Widerstand 9·387 Ω gesetzt wurden. Da aber der beobachtete PELTIER-Effekt die Summe des anodischen und kathodischen darstellt, resultiert hierbei der Effekt in Joule/Faraday. Vor der Berechnung wurde noch

Tabelle 1. PELTIER-Effekte an Hg-Elektroden in Perchlorat- und Nitratlösungen. Die Perchloratlösung enthält 0·4 Mol/1000 g H_2O und die Nitratlösung 1·0 Mol/1000 g H_2O an freier Säure. Widerstand I (Elektrode I) beträgt 9·194 Ω und Widerstand 2 9·58 Ω. ϑ_m sind die experimentellen und ϑ'_m die aus Gleichung (7) berechneten Maximalausschläge in Millimeter. b ist die Konstante der Gleichung (2) in $10^3 \sec^{-1}$.

Mol / 1000 g H_2O	t^0 C	Widerstand 1 15 Milliamp.			Widerstand 2 15 Milliamp.			PELTIER-Effekt 25 Milliamp.			PELTIER-Effekt 50 Milliamp.		Π in JOULE/FARADAY	$\bar{s}$ in cal/Grad
m		ϑ_m	b	ϑ'_m	ϑ_m	b	ϑ'_m	ϑ_m	b	ϑ'_m	ϑ_m	ϑ'_m		
							$Hg_2(ClO_4)_2$							
0·101	—	43	18	44	53·5	20	53	30	19	30	60	61	2540	31·35
0·230	21·3	42·5	19	41	51·5	21	52	32	20	33	64	65	2830	30·88
0·380	22·0	40·5	19	41·5	52·5	21	52	35	20	35	69	69	3050	30·52
0·514	19·2	43·5	18	44	53	19	54	41·5	20	40	76	80	3340	30·01
0·634	20·5	40·5	19	41	50·5	22	50	40	21	40	78	78	3540	29·72
0·746	20·8	41	20	41	52	20	53	43	20	43	87	86	3770	29·35
0·861	20·6	42	19	42	52	20	52	47	20	47	95	93	3880	29·16
1·007	21·4	42	20	41	52	20	52	49·5	20	48	98	98	4220	29·11
							$Hg_2(NO_3)_2$							
0·071	21·1	40	20	40	46	22	44	17	21	16	35	34	1620	32·86
0·249	21·6	40	20	40	46·5	20	44	22	20	23	48	46	2170	31·96
0·431	21·6	41·5	19	40	48	21	47	30	19	30	60	58	2750	31·01
0·593	19·8	40	19	40	48	22	47	33	20	34	68	68	3150	30·36
0·715	20·6	41·5	18	40	47	20	48	36	19	37	75	75	3410	29·93
0·910	—	42	18	40	46·5	22	47	40	20	40	78	78	3660	29·53

über ϑ_m und ϑ'_m gemittelt, im Falle des PELTIER-Effekts noch über den halben Effekt bei doppelter Stromdichte.

In der letzten Kolonne der Tabelle sind dann die entsprechenden partiellen molaren Entropien für das Hg_2^{++}-Ion ($\bar{s}$) gegeben. Da für den Kathodenprozess

$$Hg_2^{++} + 2e = 2Hg \qquad T\Delta S = \frac{2\Pi}{A}$$

gesetzt werden kann, so folgt aus den Überlegungen der früheren Arbeiten

$$\bar{s} = 2S_{Hg} - \Delta S = 35{\cdot}5 - \frac{2\Pi}{AT},$$

wo A das mechanische Wärmeäquivalent ist.

Der bedeutende Abfall von $\bar{s}$ mit der Konzentration stimmt mit den Beobachtungen der früheren Arbeiten überein.

Da die hier beschriebenen Versuche die erste Anwendung einer neuen calorimetrischen Methode sind, soll die Möglichkeit eventueller systematischer Fehler nicht aus dem Auge gelassen werden.

Was die thermodynamische Auswertung des Effekts anbetrifft, so halten wir uns an die in den früheren Arbeiten dieser Reihe ausgesprochenen Ansichten und hoffen, wie eingangs gesagt, eventuelle Nebeneffekte mit der Zeit experimentell zu suchen.

Der für den Vergleich mit theoretischen Daten wichtige Wert der Entropie des Mercuroions für eine Lösung von der Einheit der Aktivität bei Zimmertemperatur lässt sich mit einer für diese Zwecke zur Zeit ausreichenden Genauigkeit aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit zu 29 ± 1 cal/Grad abschätzen. Man sieht aus dem Vergleich der Daten für die Perchlorat- und Nitratlösungen, dass der Wert von $\bar{s}$ vom Anion wenig abzuhängen scheint, vielmehr hängt er von der Gesamtkonzentration der Ionen ab. In dieser Hinsicht lassen die hier nicht näher beschriebenen Vorversuche erkennen, dass die Wasserstoffionenkonzentration die partielle Entropie des Hg_2^{++} erhöht (den Peltier-Effekt vermindert); man könnte darum erwarten, dass für die gefundenen Unterschiede der beiden Lösungen die H^+-Konzentration zum grossen Teil verantwortlich ist.

Zusammenfassung.

Eine experimentelle Anordnung, die die Auswertung von elektrolytischen Peltier-Effekten in calorischem Masse erlaubt, wird beschrieben.

Die theoretischen Grundlagen der hierzu benutzten dynamisch-calorimetrischen Methode werden besprochen und experimentell bestätigt.

Der Peltier-Effekt an der Grenze $Hg | Hg_2^{++}$ in Perchlorat- und Nitratlösungen wird bei verschiedenen Konzentrationen untersucht und aus den Resultaten die partielle Entropie von Hg_2^{++} für dieselben Konzentrationen berechnet.

Für die Entropie von Hg in Lösungen von der Einheit der Aktivität wird vorläufig der Wert von 29 ± 1 cal/Grad vorgeschlagen.

Zur Zeit Berkeley, Californien, University of California.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von EMIL ABDERHALDEN. Lieferung 341. RUDOLF EHRENBERG, Die radiometrische Mikroanalyse. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.

Die Verwendung von Radioelementen als Indicatoren hat in den letzten Jahren durch R. EHRENBERG eine Erweiterung dadurch erfahren, dass die radioaktiv indizierte Reaktion selbst wiederum als Indicator für eine andere analytische Reaktion dient; dass also z. B. radioaktiv indiziertes Blei nicht dazu verwendet wird, um eine auf Blei bezügliche Frage zu lösen, sondern um die Menge von Ammoniak, von Schwefelsäure oder von irgendwelchen anderen Reagenzien zu messen, die mit dem indizierten Blei eine Fällung zu geben vermögen. Selbstverständlich kommt es bei dieser Erweiterung der „Methode der radioaktiven Indicatoren" zur „radiometrischen Mikroanalyse" sehr darauf an, dass die einzelnen Verfahren sorgfältig durchgearbeitet werden. Die zahlreichen, von Herrn EHRENBERG darüber ausgeführten Untersuchungen sind bisher nur getrennt erschienen, und es wird darum vielen willkommen sein, dass nunmehr im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden in einem Artikel von fast 50 Seiten alle bisher auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten zusammengefasst sind. Dass einleitend auch die theoretischen Grundlagen der Methode, d. h. besonders die Gesetze des radioaktiven Zerfalls, und die Technik der radioaktiven Messungen eingehend beschrieben werden, wird dem hauptsächlich unter den Medizinern zu suchenden Leserkreis gewiss besonders angenehm sein. *F. Paneth.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.